

Aus der Dermatologischen Klinik und Poliklinik der  
Universität Marburg  
Direktor: Prof. Dr. med. H. C. Friederich

---

# Biochemische Untersuchungen über die Wirkung von Kopfwaschmitteln mit Teer- und Schwefelzusatz

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Zahnheilkunde  
dem Fachbereich Humanmedizin  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von  
Eckart Mattern  
aus München

Marburg/Lahn 1975







# Biochemische Untersuchungen über die Wirkung von Kopfwaschmitteln mit Teer- und Schwefelzusatz

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Zahnheilkunde

dem Fachbereich Humanmedizin  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Eckart Mattern

aus München

Marburg/Lahn 1975



Angenommen vom Fachbereich Humanmedizin der  
Universität Marburg am 22. August 1975  
gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs

Dekan: Prof.Dr. med. H. Oepen

Referent: Prof. Dr. med. H.C. Friederich

Correferent: Prof. Dr. Dr. med. H.-J. Hering

## A Einführung in die Problematik

### Teil I

#### I B Material und Methodik

- a. Versuchspersonen
- b. Versuchsaufbau
- c. Methoden
  - $\alpha$ ) Haarwäsche
  - $\beta$ ) Gemeinsame Bestimmung der Kopfhaut- und Haarlipide
  - $\delta$ ) Dünnschichtchromatographische Analysen
- d. Statistische Auswertung

#### I C Ergebnisse

1. Beeinflussung der Lipidmenge
2. Beeinflussung der Lipidzusammensetzung

## D I S K U S S I O N

### Teil II

#### II B Material und Methodik

- a. Versuchspersonen
- b. Versuchsaufbau
- c. Methoden
  - $\alpha$ ) Haarwäsche
  - $\beta$ ) Gemeinsame Bestimmung der Kopfhaut- und Haarlipide
  - $\delta$ ) Dünnschichtchromatographische Analysen
- d. Statistische Auswertung

#### II C Ergebnisse

1. Beeinflussung der Lipidmenge
2. Beeinflussung der Lipidzusammensetzung



# DISKUSSION

## ZUSAMMENFASSUNG I

## ZUSAMMENFASSUNG II

## LITERATURVERZEICHNIS

## TABELLEN der I. Versuchsreihe

## TABELLEN der II. Versuchsreihe



## A Einführung in die Problematik

Patienten mit Erkrankungen der Haare und der Kopfhaut stellen einen erheblichen Anteil des Klientels einer dermatologischen Fachpraxis. Neben den eindeutig als Krankheitszustände zu kennzeichnenden Veränderungen, wie beispielsweise bei der Alopecia areata, finden sich darunter jedoch viele Patienten mit Zuständen, die an und für sich innerhalb des normalen liegen, aber von den Patienten als krankhaft empfunden werden. Dazu gehört insbesondere die androgenetische Alopezie des Mannes, die Kopfschuppenbildung und die Seborrhoea oleosa capitis.

In einem Gegensatz zu der außerordentlich zahlreichen Verordnung von Medikamenten, die diese Zustände beeinflussen sollen, steht die Seltenheit experimenteller Untersuchungen über die Wirksamkeit derartiger Zubereitungen. So gibt es eigentlich nur eine Arbeit von WÜSTNER und ORFANOS (34) aus jüngster Zeit über die Beeinflussung des Haarstatus durch östrogen- und kortikoidhaltige Haarspiritus. Insgesamt sehr spärlich ist jedoch auch die Zahl der wissenschaftlichen Untersuchungen über die Beeinflussung der Kopfschuppen und der Seborrhoea oleosa capitis.

Untersuchungen über die Kopfschuppenerkrankung wurden bisher vor allem dadurch erschwert, daß ein objektives Testverfahren fehlte. Bei der Analyse der Hautoberflächenlipide wird neben anderen Lipidfraktionen eine Fraktion des freien Cholesterins isoliert. Das freie Cholesterin ist weniger ein Bestandteil des Talgdrüseninhalts, sondern mehr der epidermalen Lipide. Dies wird vor allem beim Zugrundegehen der Membranen im Stratum corneum frei. Eine Veränderung des Anteils

des Cholesterins deutet also darauf hin, daß die Dicke des stratum corneum bzw. der Zellumsatz in der Epidermis beeinflußt wird. Wir sind deshalb von der Vorstellung ausgegangen, durch eine Beeinflussung des Anteils des freien Cholesterins an den Hautoberflächenlipiden eine Beeinflussung des Keratinisierungsprozesses im Bereich der Kopfhaut nachzuweisen. Die vorliegenden Untersuchungen sollen also einerseits einen Beitrag zu der Methodik des Nachweises eines schuppenwirksamen Pharmakons sein. Sie sollen weiterhin die Wirksamkeit von zwei häufig angewendeten Zusätzen zu Kopfwaschmitteln, nämlich Teer und Schwefel auf die Kopfschuppenerkrankung überprüfen.

An anderen Untersuchungen, die sinnvoller Weise zur Überprüfung der wirksamen Beeinflussung von Kopfschuppen eingesetzt werden können, existiert bisher lediglich die Autoradiographie mit  $H^3$  Thymidin. Bei diesem Verfahren kann direkt die Beeinflussung der Mitoserate im Bereich der Basalschicht der Epidermis überprüft werden. Es muß jedoch klargestellt werden, daß dieses Verfahren nur ausnahmsweise zur Anwendung gebracht werden kann, denn die Anwendung von Isotopen aus Versuchsgründen ist von sich aus problematisch. Darüber hinaus müssen die Versuchspersonen eine Exzision über sich ergehen lassen. In der Tat wurde bisher lediglich eine Substanz mit dieser Methode untersucht, das Selendisulfid. (36) Die Aufwendigkeit dieses Verfahrens unterstreicht die Notwendigkeit zur Entwicklung einer einfachen Methode zum Nachweis einer Wirksamkeit eines Pharmakons auf Kopfschuppen.

Ebensosehr wie experimentelle Untersuchungen zur Beeinflussung der Kopfschuppen bisher weitgehend fehlen, ist es auch mit entsprechenden experimentellen Untersuchungen zur Beeinflussung des Nachfettens der Haare, also der Seborrhoea oleosa capitis. Wichtig ist dabei insbesondere, daß alle Verfahren, die nicht an der behaarten Kopfhaut selbst durchgeführt werden, mit großer Problematik belastet sind. Denn der Selbststeuerungsmechanismus der Talgdrüsensekretion, auf den vor allem der Arbeitskreis um GLOOR (9, 15, 17) hingewiesen hat, wird bei dieser Versuchsanordnung nicht mitberücksichtigt. Ein weiteres Problem, daß bei vielen Untersuchungen bisher nicht in genügender Weise beachtet wurde, ist das verzögerte Auftreten eines Wirkungseffektes. Dieser verzögerte Eintritt des Wirkungseffektes ist deshalb zu erwarten, da zwischen dem Zeitpunkt der Mitose und dem Zeitpunkt des Freiwerdens von Lipiden aus den Zellen mehr als eine Woche vergeht. Jede Beeinflussung der Seborrhoea capitis, die durch eine Verminderung der Mitosen der Zellen innerhalb der Talgdrüsen oder auch durch eine Beeinflussung der Lipogenese zustande kommt, müßte also theoretisch verzögert auftreten. In einem Untersuchungsverfahren, das von GLOOR, KOERDT und FRIEDERICH (12) entwickelt wurde, konnte gezeigt werden, daß mit diesem Verfahren auch der verzögerte Effekt voll erfaßt werden kann.

Völlig unberücksichtigt ist bei allen bisherigen Untersuchungen die Beeinflussung der Lipidzusammensetzung im Bereich der Kopfhaut- und Haarlipide geblieben. Die grundlegenden Untersuchungen von Nicolaides und Rothmann (27) haben gezeigt, daß die freien Fettsäuren im Bereich der Kopfhaut- und Haar-

lipide sehr viel zahlreicher sind, als im Bereich der sonstigen Hautoberflächenlipide. Diese Autoren konnten darüber hinaus zeigen, daß man aus Haaren, die längere Zeit gelagert wurden, fast nur noch freie Fettsäuren und kaum noch Triglyceride nachweisen kann. Es kommt also während der Lagerung der Haare offensichtlich zu einer weiteren Lipolyse. Man kann dabei sozusagen einen ähnlichen Vorgang beobachten, als wenn es in den Talgdrüsen zu einer Stauung der Sekretion kommt. Dabei kommt es ebenso zu einer fast vollständigen Lipolyse der vorhandenen Triglyceride. Entsprechende Untersuchungen wurden an den großen Talgdrüsen der Nase von NICOLAIDES (24), im Naevus sebaceus von GLOOR und FRIEDERICH (11), in den Comedonen bei Akne vulgaris von NICOLAIDES und Mitarbeitern (26) und im Bereich der Comedonen bei der Favre-Racouchot'schen Erkrankung von GLOOR und FRIEDERICH (10) gemacht.

Man kann also davon ausgehen, daß es nach der Kopfwäsche im Laufe der Zeit nicht nur zu einer Vermehrung der Lipide, sondern daß es auch zunehmend zu einer Vermehrung der freien Fettsäuren in den Lipiden kommt.

GLOOR, BREITINGER und FRIEDERICH (8) haben bei früheren Untersuchungen zeigen können, daß sich im Bereich der nicht behaarten Haut die Seborrhoea oleosa von der Seborrhoea sicca dadurch unterscheidet, daß der Anteil der freien Fettsäuren bei der Seborrhoea oleosa sehr viel größer ist als bei der Seborrhoea sicca. Die Lipidmengen unterscheiden sich bei diesen Bildern nicht. Auf Grund dieser Untersuchungen ist anzunehmen, daß der klinische Unterschied zwischen

der Seborrhoea oleosa und der Seborrhoea sicca vor allem auf einem Unterschied des physikalischen Verhaltens des Lipidgemisches beruht, das wiederum vor allem von den verschiedenen Anteilen der freien Fettsäuren abhängig sein könnte. Wenn man also davon ausgeht, so müßte jede Maßnahme, die es ermöglicht, den Anteil der freien Fettsäuren an den Kopfhaut- und Haarlipiden zu vermindern, auch zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften dieser Lipide führen und damit auch das klinische Bild der Seborrhoea oleosa capitis beeinflussen. Den Patienten pflegt ja die Seborrhoea sicca als solche nicht zu beeinträchtigen, da sie kaum zu einer Beeinträchtigung führt. Mehr stört den Patienten die Seborrhoea oleosa. Ein sinnvolles Angehen der Seborrhoea oleosa könnte also nicht nur durch eine Reduktion der Hautoberflächenlipidmenge, sondern auch durch eine Veränderung des Anteils der freien Fettsäuren erfolgen. Wir haben aus diesem Grund bei den beiden getesteten Zusätzen von Schwefel und Teer auch überprüft, ob sie einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Kopfhaut- und Haarlipide bezüglich der freien Fettsäuren und Triglyceride haben.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden bei der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen mit einem Schwefel- und einem Teerzusatz getrennt aufgeführt. Die Untersuchungen zur Wirksamkeit des Teerzusatzes bilden den ersten Teil, die Untersuchungen zur Wirksamkeit des Schwefelzusatzes den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit.



T e i l    I

---

## I B Material und Methodik

### a) Untersuchtes Kollektiv

Untersucht wurden insgesamt 15 männliche Versuchspersonen im Alter von 15 bis 28 Jahren. Sämtliche Versuchspersonen waren frei von Hautkrankheiten. Während der gesamten Versuchszeit hatten sie weder Haarkosmetika angewendet noch die Haare gewaschen. Bei 2 der Versuchspersonen konnten nicht alle Untersuchungen durchgeführt werden. Die jeweiligen Fallzahlen sind - soweit nicht alle Personen untersucht wurden - den Tabellen 4 - 10 zu entnehmen.

### b) Versuchsaufbau

Die gesamte Versuchsdauer betrug 26 Tage. Am 1., 7., 14. und 21. Tag wurden Kopfwäschen mit einer Standardtensidlösung vorgenommen. Die erste Versuchswoche diente dabei vor allem dem Ziel standardisierte Ausgangsbedingungen zu schaffen. Der eigentliche Versuchsbeginn ist mit dem 7. Tag anzusetzen. Bei der Kopfwäsche am 14. Tag, also zu Beginn der dritten Versuchswoche, wurden 1,5 % einer Teerzubereitung der Standardtensidlösung zugeführt, Quantitative Lipidbestimmungen wurden am 7., 14. und 21. Tag vor und nach der Kopfwäsche, am 9., 16. und 23. Tag sowie am 12., 19. und 26. Tag durchgeführt. Dabei handelt es sich um den Tag der Kopfwäsche, sowie den 2. bzw. 5. Tag nach der Kopfwäsche in der 2., 3. und 4. Versuchswoche. Die Proben, die am

12., 19. und 26. Tag, also jeweils am 5. Tag nach der Kopfwäsche gewonnen wurden, wurden außerdem dünn-schichtchromatographisch analysiert. Bezüglich der Prüfung der Wirkung des Teerzusatzes auf die Kopfhautlipidmenge lehnt sich der Versuchsaufbau an frühere eigene Untersuchungen an (12).

c) Methoden

α) Haarwäsche

Vor der Kopfwäsche wurden die Haare mit Leitungswasser von 25 - 30° C befeuchtet. Die Kopfwäsche wurde dann mit einer 6 %igen wässrigen Lösung von Polyäthylenglycolläthersulfat, Natriumsalz <sup>1)</sup> vorgenommen. Verwendet wurden 10 ml dieser Standardtensidlösung (Abb. 1). Sie wurden mit den behandschuhten Händen gleichmäßig auf der gesamten Kopfhaut verteilt. Die Einwirkungszeit betrug 2 Minuten. Entfernt wurde die Waschlösung von der Kopfhaut durch Abspülen mit reichlich Leitungswasser von 25 - 30° C. Zum Trocknen der Kopfhaut wurde ein Fön im Abstand von 30 cm verwendet. Es kam dabei immer der gleiche Fön zur Anwendung. Bei dem am 14. Tag, also bei der Haarwäsche am Beginn der 3. Versuchswoche verwendeten Teerzusatz handelt es sich um 1,5 % Fluxöl ST <sup>2)</sup>, Fluxöl ST ist ein Steinkohlenteerdestillat.

β) Gemeinsame Bestimmung der Kopfhaut- und Haarlipide

An den Stellen des Hinterkopfes, an denen die gemeinsame Bestimmung der Kopfhaut- und Haarlipide erfolgte, wurde ein Plastikring von 4,5 cm Höhe und 2,60 cm<sup>2</sup> Grundfläche aufgesetzt. Die Fixation des Ringes am Kopf erfolgte mit einem elastischen Band, das mit den Enden am Plastikring befestigt und um den Kopf gespannt wurde. Mit einer spitzen, abgebogenen Pinzette wurden nur die sich auf der Grundfläche des Ringes befindlichen Haare aus dem Plastikring heraus-

+ + + + +

1) Hersteller: Fa. Akzo Düren; Handelsbezeichnung ELFAN NS 242 (R); die angegebene Konzentration bezieht sich auf die WAS

2) Hersteller: Rütgerswerke AG, Duisburg-Meiderich



Abb. 1: Verteilen des Haarwaschmittels auf der Kopfhaut

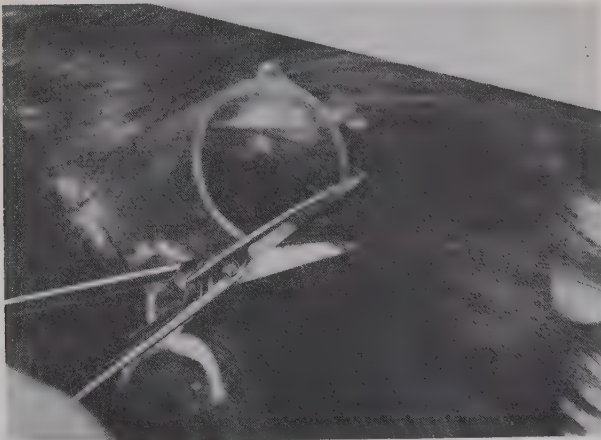


Abb. 2: Fixation des Plastikringes, Ermittlung der im Areal befindlichen Haare und Kürzung auf 4,5 cm.



Abb. 3: Extraktion der Kopfhaut- und Haarlipide mit Petroläther

gezogen und auf einheitliche Länge von 4,5 cm gekürzt. Ein Glaszylinder von 2,54 cm<sup>2</sup> Grundfläche und 8 cm Höhe wurde über die sortierten Haare in den eng anliegenden Ring gestülpt, in direkten Kontakt mit der Kopfhaut gebracht und durch manuellen Druck festgehalten.

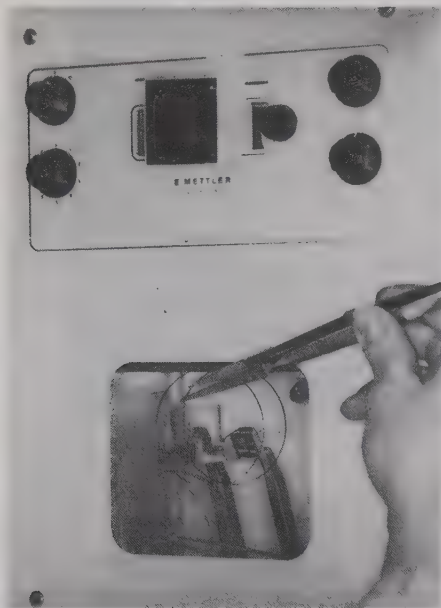


Abb. 4: Einbringen der Wägeschälchen mit den Kopfhaut- und Haarlipiden in die Mikrowaage, Meßgenauigkeit  $10^{-6}$  Gramm



Abb. 5: Aufbewahrung der Wägeschälchen im Exsikkator

Die quantitative Bestimmung der Kopfhaut- und Haarlipide erfolgte durch Extraktion mit Petroläther <sup>1)</sup> in dem Glaszylinder. (Abb. 2 + 3) Mit einer 10 cm<sup>3</sup> Glaspipette wurden 10 ml Petroläther in den Zylinder eingefüllt und zwei Minuten in ihm belassen. Die in dem Glaszylinder befindlichen Haare waren völlig von Petroläther bedeckt. Dann wurde das Lösungsmittel mit den darin gelösten Lipiden mit einer zweiten 10 cm<sup>3</sup> Pipette abpipettiert und

+ + + + +

Hersteller: Fa. Merck, Darmstadt, Handelsbezeichnung:  
Petroleumbenzin pro analysi, mit einem Siedebereich von  
40 - 60 ° C Art. 1775

über einen Trichter, in dem sich ein Filterpapier befand, in ein Reagenzglas gebracht. Durch das Filterpapier sollten eventuell im Eluat befindliche Schuppen und Schmutzpartikel ferngehalten werden. Anschließend wurden 2 ml Petroläther mit einer neuen Pipette nachgespült. Danach wurden ca. 3 ml des Lösungsmittels im Exsikkator unter Unterdruck abgedampft und dann das Lösungsmittel in saubere Wägeschälchen bekannten Gewichts gegeben. Im Exsikkator wurde das Lösungsmittel nun vollständig abgedampft, so daß der Lipidrückstand als dünner Belag an Boden und Wänden der Schälchen sichtbar wurde. Eine Stunde blieben die Schälchen im offenen Exsikkator bei 50° C in einem Trockenschrank, um die restliche Feuchtigkeit zu verdampfen. Anschließend standen die Schälchen zur Akklimatisation 24 Stunden im geschlossenen Exsikkator in der Klimakammer.

Zur Gewichtsbestimmung wurden die Schälchen mit einer Pinzette in die Mikrowaage (Mettler M 5 SA) gestellt. Unter Umgehung jeglicher Berührung mit der eigenen fetthaltigen Haut wurde das genaue Gewicht der Glaschälchen ermittelt (Genauigkeit bis zur 6. Komma-stelle) und die Differenz zu dem bereits bekannten Leergewicht der sauberen Schälchen festgestellt. Aus der Gewichts-differenz ergab sich das gesuchte Lipidgewicht (Abb. 4).

Die Reinigung der gebrauchten Schälchen erfolgte wie folgt:

- a) Chromschwefelsäurebad von mindestens 24 Stunden
- b) Spülen unter fließendem Wasser
- c) Spülen mit destilliertem Wasser
- d) Trocknen bei 120° C eine Stunde lang im Trockenschrank.

Zur Vermeidung jeglicher Fettspuren wurden die Glaschälchen nur mit einer Pinzette angefaßt. Um Verunreinigungen durch Staub zu vermeiden, wurden sie ständig im Exsikkator aufbewahrt (Abb. 5). Nach dem Trocknen und Abkühlen und der erforderlichen Akklimatisation von 24 Stunden in der Klimakammer konnten die Leergewichte wieder neu bestimmt werden.

### 8) Dünnschichtchromatographische Analysen

Die gewonnenen Kopfhaut- und Haarlipide wurden aus den Wägeschälchen erst mit 1 ml Hexan <sup>1)</sup> und dann mit 0,5 ml Chloroform <sup>2)</sup> in Fiolax-Röhrchen <sup>3)</sup> überführt. Die Lösungsmittel wurden dann im Exsikkator abgedampft. Danach wurden die Lipide in einer Kühltruhe bei -21° C aufbewahrt.

Die mikrodünnschichtchromatographischen Analysen führten wir nach der von VAN GENT (6) angegebenen Objektträgermethode in der von uns beschriebenen Modifikation (16) durch. Bei der Berechnung der prozentualen Anteile der Lipidfraktionen an dem gesamten Lipidgemisch wurden die von GRAUMANN (20) angegebenen Korrekturfaktoren berücksichtigt. Es konnten folgende Lipidfraktionen isoliert werden: freies Cholesterin, freie Fettsäuren, Triglyceride, Wachs- und Cholesterinester, Squalen, Paraffine. In diesen Fraktionen können auch andere Substanzen mit entsprechenden Rf-Werten in geringerer Menge enthalten sein.

+ + + + +

- 1) Hersteller: Fa. Merck, Darmstadt, Handelsbezeichnung: n - Hexan pro analysi. Art 4367
- 2) Hersteller: Riedel - de - Haën AG, Seelze Hannover  
Handelsbezeichnung: Chloroform Nr. 24216
- 3) Hersteller: Schott Mainz (Jenaer Glas) 8 x 70

26 110 01

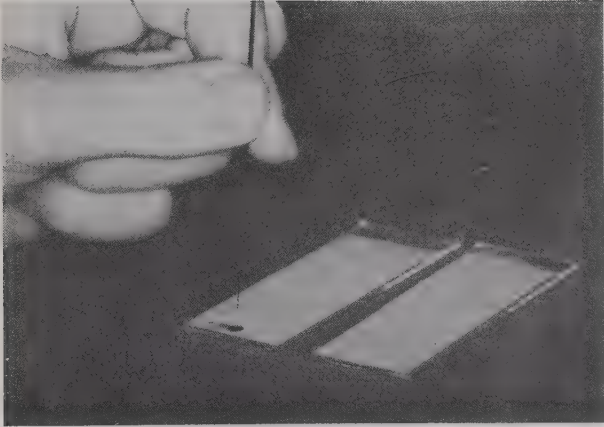


Abb. 6: Auftragen des Lipidgemisches

### Kieselsuspension zur Herstellung der Dünnschichtplatten

Für die Dünnschichtchromatographie wurde das Kieselgel H <sup>1)</sup> nach Stahl (Typ 60) benutzt. Das Kieselgel wurde so suspendiert, daß etwa 30 g Kieselgel in 100 ml Chloroform enthalten sind.

Als Dünnschichtplatten dienen Objektträger mit den Maßen 25 x 76 mm, die vor Gebrauch gründlich mit Chromschwefelsäure und Aqua bidest gereinigt wurden. Vor der Beschichtung der Objektträger wurde das Kieselgel in der Chloroformsuspension auf einem Magnetrührer bis zur vollständigen Homogenität durchgerührt. Zum Beschichten wurden jeweils zwei eng aneinanderliegende Objektträger mittels einer Pinzette in die Kieselgelsuspension eingetaucht.

Die noch feuchten, beschichteten Objektträger wurden getrennt und an der Luft etwa 1 Minute getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Ränder der Objektträger etwa 1 mm breit mit einem Lappen mittels Daumen und Zeigefinder abgestreift, um Randeffekte zu vermeiden (Veränderungen der Rf-Werte nach oben und unten).

Das Lipidgemisch wurde in den Fiolax-Röhrchen mit Chloroform in einer Verdünnung von 1:10 gelöst. Auf die vorbereiteten Mikrodünnschichtplatten wurde das zu trennende Lipidgemisch mit einer feinen Kapillare, etwa 0,5 mm vom unteren Rand entfernt, aufgetragen, ohne dabei die Schicht zu verletzen (Abb. 6).

+ + + + +

1) Hersteller: Fa. Merck, Darmstadt Handelsbezeichnung  
Kieselgel H nach Stahl (Typ 60) Art. 7736



Abb. 7: Zur Darstellung der einzelnen Lipidfraktionen wird der Objektträger mit 40 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besprüht.

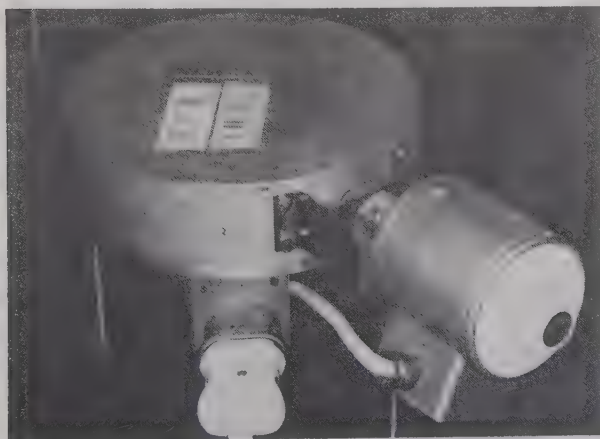


Abb. 8: Nach Erhitzen werden die einzelnen Lipidfraktionen sichtbar.

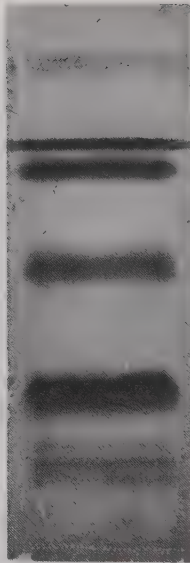


Abb. 9: Dünnschichtchromatogramm der Kopfhaut- und  
Hautoberflächenlipide

Als Chromatographiegefäße dienen Wägegläschen von 90 mm Höhe, die mit einem Schliff-Deckel zu verschließen waren.

### Chromatographie

Als erstes Fließmittel wurde Hexan verwendet. Damit wurde bis etwa 5 mm vom oberen Rand des Objektträgers entfernt entwickelt. Nach Abtrocknung an der Luft (1 Minute) wurde in einem Fließmittelmisch von Hexan/Äther <sup>1)</sup>/Eisessig <sup>2)</sup> (7:3:0,1) bis etwa 3 cm über die Auftragstelle entwickelt. Das Trocknen erfolgte dann auf einer Heizplatte von 100° C (10 - 15 Sekunden).

In Benzol <sup>3)</sup>, das als drittes Fließmittel diente, wurde wieder bis 8 - 10 mm vom oberen Rand entfernt entwickelt und anschließend wieder getrocknet.

Die einzelnen Lipidfraktionen wurden nach Besprühen mit 40 %iger  $H_2SO_4$  durch langsames Erhitzen auf einer Heizplatte (50° ~ 15 min; 100° ~ 10 min; 150° ~ 10 min; 200° ~ 10 min) sichtbar gemacht. Beim Besprühen mit  $H_2SO_4$  wurde darauf geachtet, daß das Sprühgefäß einen sehr feinen Nebel absprühete, damit die Kieselgelschicht nicht verletzt wurde.

+ + + + +

1) Hersteller: Fa. Merck, Darmstadt

Handelsbezeichnung: Diäthyläther pro analysi Art. 921

2) Hersteller: Fa. Merck, Darmstadt

Handelsbezeichnung: Essigsäure min. 96 % (etwa 1,06) pro analysi (Eisessig) Art. 900 62

3) Hersteller: Fa. Merck, Darmstadt

Handelsbezeichnung: Benzol pro analysi Art. 1783

Es wurde ein Sprühgefäß der Fa. Desaga, Heidelberg, verwendet. (Abb. 7 + 8 + 9)

### Densitometrie

Die quantitative Auswertung der Dünnschichtplatten erfolgte mit Hilfe eines Densitometers (Chromoscan-Gerät der Firma Joyce Loebl), das im Prinzip wie ein Photometer arbeitet. Die erhaltenen Densitometerkurven wurden mit dem im Gerät eingebauten Integrator quantitativ ausgewertet; d. h. der Integrator bestimmte die Flächen der Densitometerkurve (Abb. 10).

Zur Korrektur der unterschiedlichen Anfärbbarkeit wurden Schwärzungsfaktoren für die einzelnen Lipidfraktionen mit Hilfe vergleichender Standardsubstanzen bestimmt.

### Schwärzungsfaktoren

Der Grad, der beim Besprühen mit 40 %iger Schwefelsäure aufgetretenen Schwärzung auf der Dünnschichtplatte ist bei sonst standardisierten Bedingungen nur abhängig von der Struktur der jeweiligen Lipide.

Triglyceride mit z. B. kurzkettigen oder gesättigten Fettsäuren ergeben bei gleicher Menge eine geringere Schwärzung, als solche mit hoch ungesättigten Fettsäuren. Zur Korrektur dieser Unterschiede wurden die Schwärzungsfaktoren für die in der zu analysierenden Probe vorhandenen Lipide von GRAUMANN (20) ermittelt. Diese Faktoren wurden mit den jeweiligen Flächenprozenten des Densitogrammes multipliziert und ergaben dann den prozentualen Anteil dieser Lipidkomponente. Cholesterin als einheitliche Verbindung erhielt den willkürlich festgelegten Schwärzungsfaktor 1.

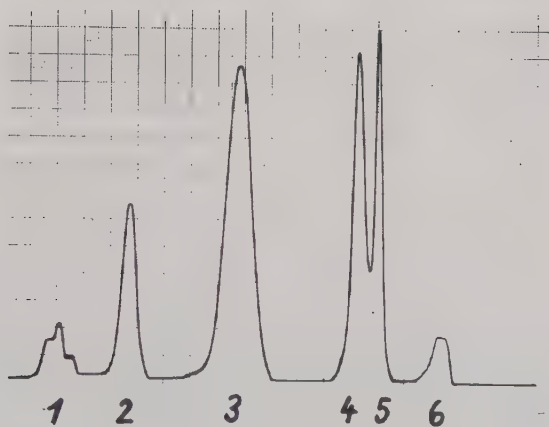


Abb. 10: Dünnschichtchromatogramm (Densitometrie-kurve)  
1, Cholesterin 2, freie Fettsäuren 3, Tri-  
glyceride 4, Wachsester 5, Squalen 6, Paraffine

Für die übrigen Fraktionen ergaben sich in Bezug auf Cholesterin die folgenden Faktoren:

| <u>Lipidfraktion</u> | <u>Schwärzungsfaktor</u> |
|----------------------|--------------------------|
| Cholesterin          | 1,00                     |
| freie Fettsäuren     | 1,11                     |
| Triglyceride         | 1,35                     |
| Wachsester           | 0,96                     |
| Squalen              | 0,97                     |
| Paraffin             | 1.08                     |

Die Zahl, welche die Größe der Fläche eines Peaks angibt, wurde dann mit dem Schwärzungsfaktor für die jeweilige Lipidfraktion multipliziert. Die Summe aller korrigierter Peaks einer Densitometerkurve wurde als 100 Prozent angesetzt. Die prozentuale Verteilung der Lipidfraktionen konnte mit Hilfe einer Dreisatzrechnung ermittelt werden.

#### Beispiel einer Berechnung:

Der Integrator bestimmte für den Triglycerid-Peak 66; Schwärzungsfaktor für Triglyceride = 1,35, das ergibt:  $66 \times 1,35 = 90$ .

Die Summe aller korrigierter Peaks dieser Densitometerkurve beträgt:

682, sie wird gleich 100 % angesetzt.

$$\begin{array}{lcl} 682 = 100 \% & & \\ 90 = x \% & \frac{100 \times 90}{682} = & 13,4 \% \end{array}$$

Der Anteil der Triglyceride bei dieser Densitometerkurve beträgt also 13,4 %.

d) Statistische Auswertung

Bei der quantitativen Lipidbestimmung wurden die Meßwertdifferenzen zwischen den Messungen am 7. und 14., bzw. am 14. und 21., bzw. am 7. und 21. Tag (jeweils die Werte vor und nach der Kopfwäsche), sowie am 9. und 16. bzw. am 16. und 23., bzw. am 9. und 23. Tag (jeweils 2. Tag nach der Kopfwäsche) und entsprechend die Meßwertdifferenzen zwischen den Messungen am 12. und 19. bzw. 19. und 26 bzw. 12. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche) zu Grunde gelegt. Bei den dünnsschichtchromatographischen Untersuchungen wurden die Meßwertdifferenzen zwischen dem 12. und 19. bzw. 19. und 26. bzw. 12. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche) bewertet. Der Vergleich dieser Meßwertdifferenzen mit dem hypothetischen Mittelwert 0 erfolgte über den WILCOXON-Test für Paardifferenzen und soweit eindeutig zulässig über den t-Test (29).

## I C Ergebnisse

### 1. Beeinflussung der Lipidmenge

Die Lipidmengen am 7., 14. und 21. Tag, (jeweils vor und nach der Kopfwäsche), am 9., 16. und 23. Tag (jeweils 2. Tag nach der Kopfwäsche) sowie am 12., 19. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche) sowie deren Mittelwerte und dessen Standardabweichungen sind den Tabellen 1 - 4 zu entnehmen.

Am Tag der Kopfwäsche waren bei den Werten, die vor der Kopfwäsche gemessen wurden, keine erheblichen Unterschiede zwischen den drei Meßzeitpunkten feststellbar. Der geringe Abfall der Lipidmenge am 14. Tag war nicht signifikant. Genauso war nach der Kopfwäsche, wie auch am 2. Tag nach der Kopfwäsche zwischen den drei Meßzeitpunkten kein erheblicher Unterschied nachweisbar. Hier war die geringe ansteigende Tendenz der Lipidmenge nicht signifikant.

Am 5. Tag nach der Kopfwäsche war die Lipidmenge in der letzten Versuchswoche (26. Tag) signifikant niedriger als in der 2. Versuchswoche (12. Tag) ( $\Delta = 5\%$ ). Die Meßwertdifferenzen zwischen den Messungen in der 2. und in der 3. Versuchswoche (12. bzw. 19. Tag) und zwischen den Messungen in der 3. und 4. Versuchswoche (19. bzw. 26. Tag) erwiesen sich nicht als signifikant.

### 2. Beeinflussung der Lipidzusammensetzung

Die prozentualen Anteile der einzelnen Lipidfraktionen an dem Gesamtlipidgemisch am 12.,

19. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche in der 2., 3. und 4. Versuchswoche) sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen sind den Tabellen 5 - 10 zu entnehmen.

Bezüglich der absoluten gemessenen Werte fällt besonders der hohe Anteil der freien Fettsäuren und der niedere Anteil der Triglyceride auf, wenn man die Werte mit Ergebnissen an der Hautoberfläche außerhalb des behaarten Kopfes vergleicht. Bemerkenswert ist weiter der niedere Anteil der Paraffine.

Das wesentlichste Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen ist, daß der Anteil des freien Cholesterin von durchschnittlich 11,33 % in der 2. Versuchswoche (12. Tag) nach der Teeranwendung auf durchschnittlich 9,89% in der 3. Versuchswoche (19. Tag) signifikant absinkt ( $\alpha = 1\%$ ). In der 4. Versuchswoche kommt es zu einem weiteren signifikanten Abfall des Anteils der Fraktion des freien Cholesterin auf durchschnittlich 8,71 % (26. Tag) ( $\alpha = 1\%$ ), obwohl bei der Haarwäsche zu Beginn der 4. Versuchwoche der Teerzusatz nicht mehr verwendet wurde.

Umgekehrt verhält sich die Fraktion der Wachs- und Cholesterinester. Nach Anwendung des Teerzusatzes stieg der Anteil dieser Fraktion von durchschnittlich 21,35 % in der 2. Woche (12. Tag) auf durchschnittlich 22,16 % in der 3. Woche (19. Tag). In der 4. Versuchswoche (26. Tag) fanden sich durchschnittliche 22,58 %. Der

Unterschied zwischen dem 12. und 26. Tag ist signifikant ( $\alpha = 5\%$ ). Tendentiell ähnlich verhielt sich die Squalenfraktion, wenngleich dabei keine signifikanten Unterschiede nachweisbar sind.

Keinen wesentlichen Einfluß scheint der Teerzusatz auf die Anteile der freien Fettsäuren, der Triglyceride und der Paraffine zu haben.

## Diskussion

Der hohe Anteil der freien Fettsäuren und der niedere Anteil der Triglyceride an den Kopfhaut- und Haarlipiden im Vergleich zu anderen Körperstellen entspricht den mit entsprechender Methode erhobenen Befunden von NICOLAIDES und ROTHMAN (27). Aus methodischen Gründen nicht vergleichbar sind hingegen unsere Werte mit den Angaben dieser Autoren bezüglich des freien Cholesterin und der Paraffine.

Der herausragende Befund bei unseren Untersuchungen ist die signifikante Reduktion des Anteils des freien Cholesterin durch die Verwendung des Teerzusatzes. Diese Reduktion nimmt auch noch in der 4. Versuchswoche weiter zu, obwohl zu diesem Zeitpunkt die Haarwäsche bereits wieder mit einem teerfreien Shampoo vorgenommen wurde.

Das freie Cholesterin ist vor allem ein Bestandteil der epidermalen Lipide und weniger der Talgdrüsenlipide. Es wird vor allem aus den untergehenden Membranen im Stratum corneum freigesetzt und anschließend z. T. verestert (5, 22, 23, 35). Der Anteil des freien Cholesterin kann also einen Hinweis geben auf den Anteil der epidermalen Lipide an dem Gesamtlipidgemisch.

Die von uns nachgewiesene Reduktion des freien Cholesterin könnte dementsprechend auf eine Beeinflussung des Keratinisierungsprozesses hindeuten, die sich klinisch als eine Reduktion der Schuppenbildung manifestieren dürfte. Es ist zu diskutieren, ob die tierexperimentelle verschiedentlich nachgewiesene akantosefördernde Wirkung des Teeres damit in einem Zusammenhang steht (21,

30, 31, 32). Schwerer zu beurteilen ist die Fraktion der Wachs- und Cholesterinester. Die Cholesterinester dürften wie bereits erwähnt im wesentlichen durch Veresterung des freien Cholesterin entstehen und damit den epidermalen Lipiden vorzugsweise zuzuordnen sein. Die Wachsester hingegen sind in erster Linie ein Bestandteil der Talgdrüsenlipide (7). Da die letzteren in der Gesamtfraktion überwiegen, ist es nicht erstaunlich, daß eine Reduktion des freien Cholesterin mit einer Vermehrung dieser Fraktion gekoppelt ist.

Während die Reduktion des freien Cholesterin statistisch gut abgesichert erscheint, ist die Reduktion der Lipidmenge am 5. Tag nach der Haarwäsche in der 4. Woche (26. Tag) im Vergleich zur 2. Woche (12. Tag) nur auf einem niedrigerem Signifikanzniveau nachweisbar. Sie könnte auf einen sebosuppressiven Effekt des Teeres hindeuten. Die Tatsache, daß am 2. Tag nach der Haarwäsche keine ähnliche Tendenz nachweisbar war, spricht nicht unbedingt gegen eine solche Annahme, da wir bei anderen Untersuchungen (12) eine ähnliche Beobachtung machen konnten, ohne daß wir allerdings dafür eine Erklärung anbieten könnten. Der fehlende Nachweis einer sebosuppressiven Wirkung des Teeres in Kopfwaschmitteln bei eigenen früheren Untersuchungen (14) könnte dadurch erklärt werden, daß eine sebosuppressive Wirkung verzögert auftreten kann (2, 19) und daß diese verzögerte Wirkung bei unserem damaligen Versuchsaufbau nicht voll erfaßt wurde.

Hervorzuheben ist weiterhin, daß die Freisetzung von freien Fettsäuren aus Triglyceriden durch den Teerzusatz nicht in der gleichen Weise beeinflusst wird wie durch einen von uns getesteten Zusatz von kolloidalem

Schwefel (13). Dies erscheint besonders deshalb als bemerkenswert, weil dem Teer ähnlich wie dem Schwefel eine antimikrobielle Wirkung zugeschrieben wird (28) und weil die Lipasen, die für diese Lipolyse verantwortlich sind, vorwiegend mikrobiellen Ursprungs sein dürften.



T e i l    I I

-----

## II B Material und Methodik

### a) Untersuchtes Kollektiv

Untersucht wurden 16 männliche Versuchspersonen im Alter von 15 bis 27 Jahren. Sämtliche Versuchspersonen waren frei von Hautkrankheiten. Während der gesamten Versuchsdauer durften sie weder die Haare waschen noch andere Haarkosmetika zur Anwendung bringen.

### b) Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist mit dem in Teil I beschriebenen Versuchsaufbau identisch. Hier wurde nur bei der dritten Haarwäsche am 14. Tag der Standardtensidlösung ein Zusatz von 1,25 % kolloidalem Schwefel zugesetzt. Auch bei den quantitativen Lipidbestimmungen können wir uns an Teil I anlehnen. Von den Proben, die am 12., 19. und 26. Tag entnommen wurden, wurden dünnschichtchromatographische Analysen vorgenommen.

### c) Methoden

#### α) Haarwäsche

Vor der Kopfwäsche wurden die Haare mit Leitungswasser von 25 - 30° C befeuchtet. Die Kopfwäsche wurde dann mit 10 ml einer 6 %igen wässrigen Lösung von Polyäthylenglycollauryläthersulfat, Natriumsalz <sup>1)</sup> vorgenommen. Diese Lösung wurde

+ + + + +

1) Hersteller: Fa. Akzo, Düren, Handelsbezeichnung ELFAN NS 242 <sup>(R)</sup>; die angegebene Konzentration bezieht sich auf die WAS

auf der gesamten Kopfhaut mit den Händen verteilt. Ein Kontakt zwischen Waschlösung und Hand wurde dabei durch Plastikhandschuhe verhindert. Die Einwirkungszeit betrug 2 Minuten. Anschließend wurde die Waschlösung mit reichlich Leitungswasser von etwa 25 - 30° C von der Kopfhaut abgespült. Die Trocknung der Kopfhaut erfolgte durch Fönen in einem Abstand von ca. 30 cm, wobei stets der gleiche Fön benutzt wurde. Bei dem am 14. Tag verwendeten Schwefelzusatz handelte es sich um 2,5 % einer handelsüblichen 50 %igen Schwefelzubereitung <sup>1)</sup>.

#### β) Gemeinsame Bestimmung der Kopfhaut- und Haarlipide

In Anlehnung an vorausgegangene Untersuchungen (12) erfolgte die quantitative Bestimmung der Kopfhaut- und Haarlipide durch direkte Extraktion der Lipide mit Petroläther in einem Glaszylinder von einer Grundfläche von 2,54 cm<sup>2</sup> an eng benachbarten bzw. symmetrischen Stellen am Hinterkopf. In diesem Bereich wurden die Haare vorher auf eine Länge von 4,5 cm gekürzt. Die Petroläthermenge war 10 ml, die Extraktionszeit betrug 2 Minuten. Anschließend wurde der Petroläther abgedampft und die Menge der Kopfhaut- und Haarlipide gemeinsam gravimetrisch bestimmt.

Genauer ist dem Teil I zu entnehmen.

#### δ) Dünnschichtchromatographische Analysen

Die mikrodünnschichtchromatographischen Analysen wur-

+ + + + +

1) Hersteller: Riedel de Haën AG, Seelze-Hannover, Art.-Nr. 1324 (50 %ige Zubereitung von kolloidalem Schwefel)

den mit der von VAN GENT (6) angegebenen Objektträgermethode in der von uns beschriebenen Modifikation (16) und unter Verwendung der von GRAUMANN (20) angegebenen Korrekturfaktoren vorgenommen. Bewertet wurden folgende Lipidfraktionen: freies Cholesterin, freie Fettsäuren, Triglyceride, Wachs- und Cholesterinester, Squalen und Paraffine. In diesen Fraktionen können auch andere Substanzen mit entsprechenden Rf-Werten enthalten sein. Bewertet wurden die prozentualen Anteile der einzelnen Lipidfraktionen.

Eine genaue Beschreibung befindet sich im Teil I.

#### d) Statistische Auswertung

Bei der quantitativen Lipidbestimmung wurden die Meßwertdifferenzen zwischen den Messungen am 7. und 14., bzw. am 14. und 21., bzw. am 7. und 21. Tag (jeweils die Werte vor und nach der Kopfwäsche) sowie am 9. und 16. bzw. am 16. und 23., bzw. am 9. und 23. Tag (jeweils 2. Tag nach der Kopfwäsche) und entsprechend die Meßwertdifferenzen zwischen den Messungen am 12. und 19, bzw. 19. und 26., bzw. 12. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche) bestimmt. Bei den dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen wurden die Meßwertdifferenzen zwischen dem 12. und 19., bzw. 19. und 26., bzw. 12. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche) zu Grunde gelegt. Der Vergleich dieser Meßwertdifferenzen mit dem hypothetischen Mittelwert 0 erfolgte über den WILCOXON-Test für Paardifferenzen (29).

## II C Ergebnisse

### 1. Beeinflussung der Lipidmenge

Die Lipidmenge am 7., 14. und 21. Tag (jeweils vor und nach der Kopfwäsche), am 9., 16. und 23. Tag (jeweils 2. Tag nach der Kopfwäsche) sowie am 12., 19. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche) und deren Mittelwerte und Standardabweichungen sind den Tabellen 1 - 4 zu entnehmen. Signifikante Unterschiede zwischen den Messungen der Werte vor der Kopfwäsche waren nicht feststellbar, dasgleiche gilt für die Messungen nach der Kopfwäsche.

Genauso waren signifikante Unterschiede zwischen den Messungen am 2. Tag nach der Kopfwäsche nicht nachweisbar. Dasselbe gilt für die Unterschiede zwischen den Messungen am 5. Tag nach der Kopfwäsche. Auch aus den Mittelwerten läßt sich kein Anhalt für die Annahme gewinnen, daß der Schwefelzusatz unter den gegebenen Anwendungsbedingungen die Lipidmenge wesentlich beeinflusst.

### 2. Beeinflussung der Lipidzusammensetzung

Die prozentualen Anteile der einzelnen Lipidfraktionen an dem Gesamtlipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag (jeweils 5. Tag nach der Kopfwäsche) sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen sind den Tabellen 5 - 10 zu entnehmen.

Besonders bemerkenswert ist der starke Abfall der freien Fettsäuren nach der Kopfwäsche mit dem Schwefelzusatz von durchschnittlich 33,88 % am

12. Tag auf durchschnittlich 25,10 % am 19. Tag, der sich bei der statistischen Berechnung als hochsignifikant erwies ( $\alpha = 1 \text{ } ^\circ/\text{oo}$ ). Eine Woche später (26. Tag) war der Anteil der freien Fettsäuren zwar wieder etwas angestiegen, er war jedoch immer noch signifikant niedriger als vor Anwendung des Schwefelzusatzes (12. Tag) ( $\alpha = 1 \text{ } \%$ ).

Umgekehrt wie die freien Fettsäuren verhielten sich die Triglyceride. Am 12. Tag betrug ihr Anteil durchschnittlich 18,24 %, nach der Kopfwäsche mit dem Schwefelzusatz am 19. Tag dagegen 26,96 %. Eine Woche später hatte sich der Anteil der Triglyceride nur wenig verändert (26. Tag). Die Unterschiede zwischen den Bestimmungen am 12. und 19., bzw. am 12. und 26. Tag waren signifikant ( $\alpha =$  jeweils 1 %).

Signifikante Unterschiede ergaben sich außerdem bezüglich der Fraktion des freien Cholesterin. Die Anwendung des Schwefelzusatzes führte zu einer signifikanten Vermehrung des freien Cholesterin von durchschnittlich 9,90 % am 12. Tag auf durchschnittlich 11,07 % am 19. Tag ( $\alpha = 2 \text{ } \%$ ). Eine Woche später (26. Tag) war der Anteil dieser Fraktion wieder auf durchschnittlich 10,19 % gesunken. Zwischen dem Wert am 26. Tag und den beiden anderen Werten waren keine signifikanten Unterschiede nachweisbar.

Umgekehrt wie die Fraktion des freien Cholesterin verhielt sich die Fraktion der Cholesterin- und Wachsester. Nach Anwendung des Schwefelzusatzes

sank der Anteil dieser Fraktion von durchschnittlich 22,20 % am 12. auf durchschnittlich 21,30 % am 19. Tag signifikant ab (~~4~~ 1 %). Eine Woche später (26. Tag) war der Anteil wieder auf durchschnittlich 21,68 % gestiegen. Zwischen dieser letzten Bestimmung und den beiden vorausgegangenen Bestimmungen waren keine signifikanten Unterschiede nachweisbar.

## Diskussion

Problematisch erscheint bei der Anwendung von anorganischem Schwefel in Haarshampoos Anwendungskonzentration und Einwirkungszeit. Im Vergleich zur sonst üblichen Anwendung in Haarwässern aber auch in sonstigen üblichen Rezepturen ist die Verdünnung des Schwefels bei der Haarwäsche sehr stark. Unsere Anwendungskonzentration dürfte dabei den Praxisbedingungen nahe kommen. Die höhere Schwefelkonzentration in handelsüblichen Zubereitungen dürfte wegen der geringeren Anwendungsmenge bei diesen Zubereitungen nicht zu höheren Konzentrationen im Waschwasser führen. Außerordentlich kurz ist die Einwirkungszeit des Schwefels bei der Haarwäsche, da ja die Hauptmenge des Schwefels nach einigen Minuten ausgewaschen wird.

In Übereinstimmung mit eigenen früheren Untersuchungen (14) konnten wir auch jetzt wieder zeigen, daß eine anti-seborrhoische Wirkung des Schwefels bei dieser Anwendungsform unwahrscheinlich ist. Diese zitierten früheren eigenen Untersuchungen ließen allerdings zu dieser Frage nur eine beschränkte Stellungnahme zu, da der sebosuppressive Effekt eines Wirkstoffes verzögert auftreten kann (2, 19) und ein solcher verzögerter Effekt bei der damaligen Versuchsanwendung nicht voll erfasst werden kann. Frühere Untersuchungen mit der jetzigen Versuchsanordnung haben deutlich gemacht, daß sie geeignet ist, eine vorhandene sebosuppressive Wirkung tatsächlich zu erfassen (12). Ob die vor allem in der älteren Literatur zitierte antiseborrhoische Wirkung des Schwefels (Lit. s. b. 28) auch bei anderen Anwendungsbedingungen, also bei höherer Konzentration und bei längerer Anwendungsdauer nicht vorhanden ist, läßt sich auf Grund der vorliegenden Versuche nicht aussagen. Sie beziehen sich nur auf die Anwendung in Kopfwaschmitteln.

Von großer Bedeutung erscheint die Einwirkung des Schwefelzusatzes auf den Anteil der freien Fettsäuren in den Kopfhaut- und Haarlipiden. Auf der Haut außerhalb der behaarten Kopfhaut werden die freien Fettsäuren vor allem im Talgdrüsenausführungsgang durch vorwiegend bakterielle Lipasen freigesetzt, wobei vor allem an die verschiedenen Stämme des *Corynebacterium Acnes* und die koagulasenegativen Staphylokokken zu denken ist (7). Da wir in Übereinstimmung mit der Literatur (25, 27) zeigen konnten, daß der Anteil der freien Fettsäuren in den Kopfhaut- und Haarlipiden sehr viel größer ist als in den Hautoberflächenlipiden außerhalb der behaarten Kopfhaut (7), liegt die Annahme nahe, daß auf der Kopfhaut zusätzlich Mikroben vorhanden sind, die Lipasen auch außerhalb des Talgdrüsenausführungsganges freisetzen.

Bei Untersuchungen mit Schwefelbändern, bei denen die Versuchspersonen 5 Tage lang sich täglich 1/4 Stunde lang einem Vollbad mit einem Zusatz von kolloidalem Schwefel aussetzen, bei denen also die Einwirkungszeit wesentlich länger war, konnten wir keine vergleichbare Reduktion der freien Fettsäuren auf der Rückenhaut feststellen, die auf den Schwefelzusatz zurückzuführen gewesen wäre (1). Dies legt die Annahme nahe, daß der kolloidale Schwefel in die Talgdrüsenausführungsgänge nicht eindringt und damit auf der Haut außerhalb des behaarten Kopfes durch seine antimikrobielle Wirkung nicht die Freisetzung der wirksamen bakteriellen Lipasen beeinflussen kann, daß er aber auf dem behaarten Kopf toxisch auf Mikroben wirken kann, die außerhalb der Talgdrüsenausführungsgänge vorkommen und Lipasen freisetzen, die für die Aufspaltung von Triglyceriden unter physiologischen Bedingungen relevant sind. Da die freien Fettsäuren im wesentlichen aus Triglyceriden freigesetzt werden, entspricht das umgekehrte Verhalten der Fraktionen der freien Fettsäuren und der Triglyceride

den Erwartungen.

Wichtig sind die sich daraus ergebenden klinischen Gesichtspunkte. Bei früheren Untersuchungen konnten wir zeigen, daß sich die Seborrhoea oleosa vor allem dadurch von der Seborrhoea sicca unterscheidet, daß bei der Seborrhoea oleosa wesentlich mehr freie Fettsäuren in den Hautoberflächenlipiden nachweisbar sind, während bezüglich der Lipidmenge keine Unterschiede nachweisbar waren (8). Man könnte also vermuten, daß der Schwefelzusatz dazu führt, daß die physikalischen Eigenschaften des Lipidgemisches so verändert werden, daß dies dem therapeutischen Ziel einer günstigen Beeinflussung der Seborrhoea oleosa capitis entgegenkommt.

Das freie Cholesterin ist vor allem ein Bestandteil der epidermalen Lipide und weniger der Talgdrüsenlipide. Es entsteht beim Untergang von Membranen in den Zellen des Stratum corneum und wird teilweise auf der Hautoberfläche verestert (5, 22, 23, 35). Eine Vermehrung des freien Cholesterin nach der Anwendung des Schwefelzusatzes würde also einen vermehrten Untergang von Zellmembranen im Stratum corneum annehmen lassen. Dies könnte auf einen keratolytischen Effekt des anorganischen Schwefels hindeuten, der in der Literatur vielfach beschrieben wurde. (3, 4, 28, 33) Bemerkenswerterweise konnten wir bei den oben zitierten Schwefelvollbändern einen entsprechenden Effekt an der Hautoberfläche außerhalb der behaarten Kopfhaut nicht nachweisen (1). Der keratolytische Effekt hängt also wesentlich von den speziellen Bedingungen an der untersuchten Stelle ab.

Schwierig sind die Verhältnisse bezüglich der Fraktion der Wachs- und Cholesterinester zu beurteilen. Die Cholesterinester entstehen wohl beim Menschen in erster Linie aus dem

freien Cholesterin durch Veresterung, sind also vor allem den epidermalen Lipiden zuzuordnen. Die Wachsester scheinen hingegen ein Bestandteil der Talgdrüsenlipide zu sein (5, 7, 22, 23, 35). Da in der Fraktion der Wachs- und Cholesterinester die Wachsester überwiegen, ist es verständlich, daß die Vermehrung der epidermalen Lipide, die in der Vermehrung des freien Cholesterin zum Ausdruck kommt, zu einer Verminderung der Gesamtfraktion der Wachs- und Cholesterinester führt, obwohl sich die Cholesterinester parallel zum freien Cholesterin verhalten dürften.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen also, daß man mit Schwefelzusätzen zu Haarwaschmitteln eine sinnvolle Beeinflussung der Seborrhoea oleosa capitis und eine keratolytische Wirkung auf die Kopfhaut erreichen kann. Darüber hinaus machen sie deutlich, daß eine Prüfung von Haartherapeutica nur dann sinnvoll ist, wenn sie an der behaarten Kopfhaut vorgenommen wird, da die Verhältnisse im Bereich der übrigen Hautoberflächen sich von den Verhältnissen auf der behaarten Kopfhaut wesentlich unterscheiden.

## Zusammenfassung I

Bei 15 männlichen Versuchspersonen wurden viermal in wöchentlichem Abstand standardisierte Haarwäschen vorgenommen. Bei der 3. Haarwäsche wurde der Standardtensidlösung 1,5 % FLUXÖL ST (Steinkohlenteerdestillat) hinzugefügt. Quantitative Lipidanalysen wurden in der 2. - 4. Woche, am Tag der Kopfwäsche, vor und nach dieser, am 2. und 5. Tag nach der Kopfwäsche vorgenommen. Die am 5. Tag gewonnenen Proben wurden außerdem dünn-schicht-chromatographisch analysiert. Der wesentlichste Befund war eine Reduktion des Anteils des freien Cholesterin durch die Teeranwendung. Diese könnte auf eine Beeinflussung des Keratinisierungsprozesses in dem Sinne hindeuten, daß die Schuppenbildung reduziert wird. Außerdem lassen die vorliegenden Untersuchungen einen sebosuppressiven Effekt des Teerzustandes vermuten.

## Zusammenfassung II

-----

Bei 16 männlichen Versuchspersonen wurden über 4 Wochen in wöchentlichem Abstand Haarwäschen mit einer Standardtensidlösung vorgenommen. Bei der dritten Haarwäsche wurden dieser 1,25 % kolloidaler Schwefel hinzugefügt. Von der 2. Woche an wurden am Tag der Haarwäsche, vor und nach dieser, am 2. und 5. Tag nach der Haarwäsche quantitative Lipidbestimmungen vorgenommen. Die Proben vom 5. Tag wurden außerdem dünnschichtchromatographisch analysiert. Eine Beeinflussung der Lipidmenge war nicht nachweisbar. Es kam jedoch zu einer signifikanten Reduktion der freien Fettsäuren nach Anwendung des Schwefelzusatzes zu Gunsten der Triglyceride. Dieser Effekt dürfte dem therapeutischen Ziel der Beeinflussung der Seborrhoea oleosa capitis entgegenkommen. Außerdem waren eine signifikante Zunahme des freien Cholesterin und eine signifikante Abnahme der Fraktion der Wachs- und Cholesterinester nach der Schwefelanwendung nachweisbar. Sie dürften ein Ausdruck der keratolytischen Wirkung des Schwefels sein.



## L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- =====
1. Döring, W. J.  
Über den Effekt tensidhaltiger Bäder mit und ohne  
Schwefel- bzw. Teerzusatz auf die Hautoberfläche  
Inauguraldissertation Marburg/Lahn 1975
  2. Epstein, E. H. und W. L. Epstein  
New cell formation in humansebaceous glands  
J. invest. Derm. 46, 453-458, 1966
  3. Evers, A.  
Grundlagen der Therapie mit Schwefelquellen  
Med. Wschr. 108, 643, 1958
  4. Finnerty, E. F.  
A new effective shampoo treatment in seborrhoea capitis  
New Engl. J. Med. 255, 614-616, 1956
  5. Freinkel, R. K. and K. Aso  
Esterification of cholesterol in the skin  
J. invest. Derm. 52, 148-154, 1969
  6. Gent, C. M. van  
Separation and microdetermination of lipids by thin  
layer chromatography followed by densiometry  
Z. anal. Chem. 236, 344-350, 1968
  7. Gloor, M.  
Über die Hautoberflächenlipide  
Physiologische Funktion-Einfluß verschiedener Dermatosen-  
Pharmakologische Beeinflussbarkeit  
Hautarzt 26, 6 - 10, 1975

8. Gloor, M., J. Breitinger und H. C. Friederich  
Über die Zusammensetzung der Hautoberflächenlipide bei  
Seborrhoea oleosa und Seborrhoea sicca  
Arch. Derm. Forsch. 247, 59-64, 1973
9. Gloor, M., C. Fichtler und H. C. Friederich  
Über den Einfluß alkoholischer Haarwässer auf das Nach-  
fetten der Haare nach der Kopfwäsche  
Kosmetologie 3: 193-194 (1973)
10. Gloor, M. und H. C. Friederich  
Über die Zusammensetzung der Comedonenlipide bei Morbus  
Favre - Racouchot  
Hautarzt 25: 439-441 (1974)
11. Gloor, M. und H. C. Friederich  
Über die Zusammensetzung der Talgdrüsenlipide bei Naevus  
sebaceus Jadassohn  
Z. Hautkr. 49: 45-49 (1974)
12. Gloor, M., J. Koerdt und H. C. Friederich  
Beitrag zum methodischen Vorgehen bei der Prüfung  
antiseborrhoischer Haarkosmetika  
Seifen Öle Fette Wachse 100, 447-448, 1974
13. Gloor, M. und E. Mattern  
Über die Wirkung eines Zusatzes von kolloidalem  
Schwefel zu Haarwaschmitteln auf die behaarte Kopfhaut  
Hautarzt, im Druck
14. Gloor, M., I. Pape und H. C. Friederich  
Über den Effekt von Schwefel- und Teerzusätzen zu  
Kopfwaschmitteln auf die Seborrhoea capitis  
Fette-Seifen-Anstrichmittel 75, 550-552, 1973

15. Gloor, M., A. Schemel und H. C. Friederich  
Über den Einfluß des Fönens der Haare und der Anwendung  
von Haarsprays auf das Nachfetten der Haare und der  
Kopfhaut nach der Kopfwäsche  
Kosmetologie 4, 10-12 1975
16. Gloor, M., U. Schulz, G. Wieland und I. Wiegand  
Untersuchungen über einen Zusammenhang zwischen Menge  
und Zusammensetzung der Hautoberflächenlipide  
1. Mitteilung  
Fortschr. Med. 90, 325-327, 1972
17. Gloor, M., J. Weidemann und H. C. Friederich  
Über den Einfluß der Haarlänge auf die Talgdrüsensekretion  
am behaarten Kopf  
Derm. Mschr. 160, 730-734 (1974)
18. Goldschmidt, H. und A. M. Kligmann  
Increased sebum secretion following selenium sulfide  
shampoos  
Acta derm.-venerol. (Stockh.) 48: 489-491 (1968)
19. Grana, A. und I. Bosco  
Il turnover delle ghiandole sebacee umane  
Ann. ital. Derm. clin. sper. 23, 279-296, 1969
20. Graumann, U.  
Über Menge und Zusammensetzung der Hautoberflächenlipide  
bei Akne vulgaris sowie deren Beeinflussbarkeit durch  
Tetracycline  
Inauguraldissertation Marburg 1972
21. Hardmeier, Th., U. W. Schnyder, R. Oetterli und  
D. Neumann  
Über die Wirkung verschiedener Teerpraeparate auf die  
Meerschweinchenzitze: Ein Modell für das Studium der  
Reaktionsmöglichkeiten der Epidermis  
Ther. Umsch. 26, 97-100, 1969

22. Kellum, R. E., S. Toshitani und K. Strangfeld  
Human sebaceous gland lipids: in vitro incubations with  
14 C-labelled compounds  
J. invest. Derm. 60, 53-57, 1973
23. Lipkin, G. and V. Wheatley  
The in vivo study of autogeneous lipogenesis  
13. th, int. Congr. Derm. München 1967 Bd. 2 S. 1029-  
1031 Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1968
24. Nicolaides, N.  
Skin lipids  
IV. Biochemistry and function  
J. Amer. Oil Chem. Soc. 42: 708-712 (1965)
25. Nicolaides, N.  
Skin lipids  
II Lipid class composition of samples from various  
species and anatomical sites  
J. Amer. Oil Chem. Soc. 42, 691-702, 1965
26. Nicolaides, N., M.N.A. Ansari, H. C. Fu, and D. G. Linds  
Lipid composition of comedones compared with that of hum  
skin surface in acne patients  
J. invest. Derm. 54: 487-495 (1970)
27. Nicolaides, N. und St. Rothmann  
Studies on the chemical composition of human hair fat  
J. invest. Derm. 21, 9-14, 1953
28. Perutz, A.  
Die Pharmakologie der Haut in  
Handbuch für Haut- und Geschlechtskrankheiten von  
J. Jadassohn  
Bd. 5, Teil 1, Seite 2-249, Julius Springer Verlag  
Berlin 1930

29. Sachs, L.  
Angewandte Statistik  
4. Aufl.  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1973
30. Salfeld, K. und F. Orth  
Über die Wirkung einiger differenter Antieckzematika  
auf die normale Meerschweinchenhaut  
1. Mitteilung: Teere  
Arch. klin. exp. Derm. 221, 368-382, 1965
31. Salfeld, K., M. Rupec und I. Hoos  
Über die Wirkung einiger differenter Antieckzematika  
auf die normale Meerschweinchenhaut  
3. Mitteilung: Teere und Schieferöle in niedrigen  
Konzentrationen  
Arch. klin. exp. Derm. 224, 392-401, 1966
32. Schaaf, F.  
Akanthosetest mit Teer und Teerkohlenwasserstoffen  
Dermatologica (Basel) 115, 374-381, 1957
33. Unna, P. G. zit. nach H. J. Schneider  
Klinische experimentelle Untersuchungen zur Frage der  
Wirkung von schwefelhaltigen Bädern auf die Haut  
Praxis 60, 212 - 216, 1971
34. Wüstner, H. und C. E. Orfanos  
Alopecia androgenetica und ihre Lokalbehandlung mit  
östrogen- und corticoidesteroidhaltige Externa  
Z Hautkrankheiten (49) 879 - 888 1974
35. Yardley, H. J.  
Sterols and keratinization  
Brit. J. Derm. 81, 29-38, 1969

36. Plewis, G und A.M. Kligman

Zellkinetische Untersuchungen bei Kopfschuppen-  
erkrankungen

(Pityriasis simplex capillitii)

Arch. Klin. exp. Derm. 236, 406-421

Tabellen der 1. Versuchsreihe

| Lipidmenge      |       |        | Teer   |           |           |            |
|-----------------|-------|--------|--------|-----------|-----------|------------|
|                 | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 7.-14.Tag | 7.-21.Tag | 14.-21.Tag |
| Vers.-<br>Pers. | 6,607 | 4,411  | 6,775  | 2,196     | -0,168    | -2,364     |
|                 | 2,183 | 1,922  | 2,189  | 0,261     | -0,006    | -0,267     |
|                 | 5,043 | 3,941  | 5,337  | 1,102     | -0,294    | -1,396     |
|                 | 2,524 | 3,128  | 2,623  | -0,604    | -0,099    | 0,505      |
|                 | 4,009 | 3,462  | 2,534  | 0,547     | 1,475     | 0,928      |
|                 | 4,530 | 3,149  | 4,435  | 1,381     | 0,095     | -1,286     |
|                 | 3,731 | 3,381  | 3,671  | 0,350     | 0,060     | -0,290     |
|                 | 2,620 | 3,095  | 4,097  | -0,475    | -1,477    | -1,002     |
|                 | 5,161 | 5,026  | 8,170  | 0,135     | -3,009    | -3,144     |
|                 | 3,563 | 2,865  | 3,814  | 0,698     | -0,251    | -0,949     |
|                 | 7,377 | 6,291  | 4,472  | 1,086     | 2,905     | 1,819      |
|                 | 8,335 | 7,339  | 8,029  | 0,996     | 0,306     | -0,690     |
|                 | 5,828 | 5,149  | 5,149  | 0,679     | 0,679     | 0          |
|                 | 2,250 | 2,888  | 2,524  | -0,638    | -0,274    | 0,364      |
|                 | 3,996 | 5,388  | 5,245  | -1,392    | -1,249    | 0,143      |
| M               | 4,517 | 4,095  | 4,604  | M 0,421   | -0,087    | -0,508     |
| S               | 1,885 | 1,477  | 1,900  | S 0,919   | 1,312     | 1,262      |

Tab. 1 Die Lipidmenge in mg/2,54 cm<sup>2</sup> am 7., 14. und 21. Tag, jeweils vor der Kopfwäsche, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 7. und 14. Tag, dem 7. und 21. Tag und dem 14. und 21. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| Lipidmenge |       |        |        | Teer      |           |            |
|------------|-------|--------|--------|-----------|-----------|------------|
|            | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 7.-14.Tag | 7.-21.Tag | 14.-21.Tag |
| Vers.-     | 1,102 | 1,278  | 0,806  | -0,176    | 0,296     | 0,472      |
| Pers.      | 0,310 | 0,472  | 1,001  | -0,162    | -0,691    | -0,529     |
|            | 0,684 | 0,899  | 0,399  | -0,215    | 0,285     | 0,500      |
|            | 0,200 | 0,516  | 0,460  | -0,316    | -0,260    | 0,056      |
|            | 0,790 | 0,955  | 0,490  | -0,165    | 0,300     | 0,465      |
|            | 0,420 | 0,680  | 0,778  | -0,260    | -0,358    | -0,098     |
|            | 0,449 | 0,321  | 0,338  | 0,128     | 0,111     | -0,017     |
|            | 0,374 | 0,489  | 0,575  | -0,115    | -0,201    | -0,086     |
|            | 1,095 | 0,840  | 1,239  | 0,255     | -0,144    | -0,399     |
|            | 0,601 | 0,631  | 0,409  | -0,030    | 0,192     | 0,222      |
|            | 0,647 | 0,559  | 0,269  | 0,088     | 0,378     | 0,290      |
|            | 0,981 | 2,327  | 1,378  | -1,346    | -0,397    | 0,949      |
|            | 0,764 | 0,689  | 0,710  | 0,075     | 0,054     | -0,021     |
|            | 0,620 | 0,637  | 0,865  | -0,017    | -0,245    | -0,228     |
|            | 0,807 | 0,521  | 0,583  | 0,286     | 0,224     | -0,062     |
|            |       |        |        |           |           |            |
| M          | 0,656 | 0,787  | 0,686  | M -0,131  | -0,030    | 0,100      |
| s          | 0,275 | 0,487  | 0,327  | S 0,381   | 0,320     | 0,385      |

Tab. 2 Die Lipidmenge in mg/cm<sup>2</sup> am 7., 14. und 21. Tag, jeweils nach der Kopfwäsche, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 7. und 14. Tag, dem 7. und 21. Tag und dem 14. und 21. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| Lipidmenge |       | Teer   |        |           |           |            |
|------------|-------|--------|--------|-----------|-----------|------------|
|            | 9.Tag | 16.Tag | 23.Tag | 9.-16.Tag | 9.-23.Tag | 16.-23.Tag |
| Vers.-     | 3,888 | 2,488  | 3,616  | 1,400     | 0,272     | -1,128     |
| Pers.      | 1,551 | 1,816  | 2,059  | -0,265    | -0,508    | -0,243     |
|            | 1,498 | 2,629  | 2,398  | -1,131    | -0,900    | 0,231      |
|            | 0,944 | 2,589  | 2,307  | -1,645    | -1,363    | 0,282      |
|            | 2,543 | 2,770  | 1,812  | -0,227    | 0,731     | 0,958      |
|            | 2,493 | 2,784  | 3,840  | -0,291    | -1,347    | -1,056     |
|            | 2,159 | 2,009  | 1,720  | 0,150     | 0,439     | 0,289      |
|            | 3,350 | 2,581  | 1,979  | 0,769     | 1,371     | 0,602      |
|            | 3,995 | 3,600  | 3,214  | 0,395     | 0,781     | 0,386      |
|            | 1,683 | 3,684  | 2,675  | -2,001    | -0,992    | 1,009      |
|            | 3,916 | 4,844  | 3,645  | -0,928    | 0,271     | 1,199      |
|            | 4,810 | 2,814  | 4,429  | 1,996     | 0,381     | -1,615     |
|            | 1,913 | 1,418  | 2,730  | 0,495     | -0,817    | -1,312     |
|            | 2,106 | 1,761  | 2,554  | 0,345     | -0,448    | -0,793     |
|            | 2,496 | 2,281  | 3,422  | 0,215     | -0,926    | -1,141     |
| M          | 2,623 | 2,671  | 2,827  | M -0,048  | -0,206    | -0,155     |
| S          | 1,121 | 0,862  | 0,824  | S 1,073   | 0,861     | 0,942      |

Tab.3 Die Lipidmenge in  $\text{mg}/2,54 \text{ cm}^2$  am 9., 16. und 23. Tag (jeweils der 2. Tag nach der Kopfwäsche), sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 9. und 16. Tag, dem 9. und 23. Tag und dem 16. und 23. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

## Lipidmenge

## Teer

|       | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
|-------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
|       |        |        | X      |            | X          | X          |
| Vers. | 5,001  | 5,915  | 5,265  | -0,914     | -0,264     | 0,650      |
| Pers. | 2,795  | 2,584  | 2,564  | 0,211      | 0,231      | 0,020      |
|       | 4,718  | 4,731  | 3,969  | -0,013     | 0,749      | 0,744      |
|       | 3,029  | 3,703  | 1,119  | -0,674     | 1,910      | 2,584      |
|       | 6,217  | 4,157  | 2,603  | 2,060      | 3,614      | 1,554      |
|       | 4,299  | 3,300  | 2,739  | 0,999      | 1,560      | 0,561      |
|       | 2,837  | 3,281  | 3,089  | -0,444     | -0,252     | 0,192      |
|       | 5,406  | 3,408  | 2,982  | 1,998      | 2,424      | 0,426      |
|       | 5,621  | 4,016  | 5,348  | 1,605      | 0,273      | -1,332     |
|       | 2,707  | 2,931  | 3,246  | -0,224     | -0,539     | -0,315     |
|       | 4,687  | 3,699  | 2,662  | 0,988      | 2,025      | 1,037      |
|       | 7,848  | 5,387  | 5,800  | 2,461      | 1,684      | -0,413     |
|       | 3,345  | 6,593  | 4,345  | -3,248     | -1,000     | 2,248      |
|       | 2,934  | 2,848  | 3,895  | -0,086     | -0,961     | -1,047     |
|       | 5,334  | 3,011  |        | 2,323      |            |            |
| M     | 4,451  | 3,970  | 3,545  | M 0,469    | 0,818      | 0,494      |
| S     | 1,514  | 1,190  | 1,301  | S 1,536    | 1,403      | 1,125      |

Tab. 4

Die Lipidmenge in  $\text{mg}/2,54 \text{ cm}^2$  am 12., 19. und 26. Tag (jeweils der 5. Tag nach der Kopfwäsche), sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen dieser Werte angegeben.

X = Fallzahl 14

| Cholesterin |        |        |        | Teer       |            |            |
|-------------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
|             | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
|             | X      |        | X      | X          | XX         | X          |
| Vers.-      | 12,640 | 11,876 | 9,028  | 0,764      | 3,612      | 2,848      |
| Pers.       | 8,636  | 7,498  | 7,674  | 1,138      | 0,962      | -0,176     |
|             | 12,038 | 10,023 | 9,542  | 2,015      | 2,496      | 0,481      |
|             | 8,385  | 10,052 | 9,094  | -1,667     | -0,709     | 0,958      |
|             | 11,635 | 11,136 | 10,849 | 0,499      | 0,786      | 0,287      |
|             | 13,648 | 10,797 | 5,391  | 2,851      | 8,257      | 5,406      |
|             | 13,634 | 10,986 | 9,159  | 2,648      | 4,475      | 1,827      |
|             | 9,738  | 8,806  | 10,870 | 0,932      | -1,132     | -2,064     |
|             | 12,555 | 11,401 | 8,924  | 1,154      | 3,631      | 2,477      |
|             | 12,896 | 11,381 | 11,137 | 1,515      | 1,759      | 0,244      |
|             | 11,512 | 10,615 | 10,433 | 0,897      | 1,079      | 0,182      |
|             | 8,494  | 6,137  | 5,601  | 2,357      | 2,893      | 0,536      |
|             | 9,571  | 7,888  | 6,096  | 1,683      | 3,475      | 1,792      |
|             | 13,231 | 10,270 |        | 2,961      |            |            |
|             |        | 9,511  | 8,145  |            |            | 1,366      |
| M           | 11,330 | 9,892  | 8,710  | M 1,411    | 2,430      | 1,155      |
| S           | 1,964  | 1,644  | 1,925  | S 1,199    | 2,488      | 1,734      |

Tab.5      Prozentueller Anteil des Cholesterin am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag, und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

X = Fallzahl 14

XX= Fallzahl 13

| FAA    |             |        | Teer        |                 |                  |                 |
|--------|-------------|--------|-------------|-----------------|------------------|-----------------|
|        | 12.Tag<br>X | 19.Tag | 26.Tag<br>X | 12.-19.Tag<br>X | 12.-26.Tag<br>XX | 19.-26.Tag<br>X |
| Vers.- | 32,505      | 24,619 | 25,460      | 7,886           | 7,045            | -0,841          |
| Pers.  | 37,452      | 38,830 | 35,151      | -1,378          | 2,301            | 3,679           |
|        | 36,898      | 38,020 | 40,322      | -1,122          | -3,424           | -2,302          |
|        | 24,703      | 28,670 | 27,048      | -3,967          | -2,345           | 1,622           |
|        | 36,447      | 36,093 | 36,257      | 0,354           | 0,190            | -0,164          |
|        | 10,199      | 14,507 | 26,191      | -4,308          | -15,992          | -11,684         |
|        | 25,884      | 28,412 | 24,370      | -2,528          | 1,514            | 4,042           |
|        | 29,871      | 35,527 | 31,842      | -5,656          | -1,971           | 3,685           |
|        | 32,650      | 28,240 | 30,847      | 4,410           | 1,803            | -2,607          |
|        | 31,269      | 26,654 | 31,693      | 4,615           | -0,424           | -5,039          |
|        | 34,033      | 31,892 | 25,858      | 2,141           | 8,175            | 6,034           |
|        | 33,395      | 31,504 | 31,148      | 1,891           | 2,247            | -0,356          |
|        | 26,594      | 29,096 | 26,231      | -2,502          | 0,363            | 2,865           |
|        | 27,051      | 28,673 |             | -1,622          |                  |                 |
|        |             | 37,645 | 41,397      |                 |                  | -3,752          |
| M      | 29,925      | 30,559 | 30,987      | M -0,128        | -0,040           | -0,344          |
| S      | 7,042       | 6,322  | 5,572       | S 3,880         | 5,842            | 4,624           |

Tab.6      Prozentueller Anteil der freien Fettsäuren am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben

X = Fallzahl 14

XX = Fallzahl 13

| Triglyceride |        |        | Teer   |            |            |            |
|--------------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
|              | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
|              | X      |        | X      | X          | XX         | X          |
| Vers.-       | 18,323 | 19,276 | 26,617 | -0,953     | -8,294     | -7,341     |
| Pers.        | 27,457 | 30,276 | 25,279 | -2,819     | 2,178      | 4,997      |
|              | 11,990 | 12,915 | 12,537 | -0,925     | -0,547     | 0,378      |
|              | 17,800 | 11,324 | 14,384 | 6,476      | 3,416      | -3,060     |
|              | 26,686 | 23,111 | 27,403 | 3,575      | -0,717     | -4,292     |
|              | 14,390 | 14,115 | 14,571 | 0,275      | -0,181     | -0,456     |
|              | 36,562 | 36,708 | 35,947 | -0,146     | 0,615      | 0,761      |
|              | 28,184 | 24,918 | 26,930 | 3,266      | 1,254      | -2,012     |
|              | 21,119 | 16,273 | 18,650 | 4,846      | 2,469      | -2,377     |
|              | 20,303 | 19,972 | 19,868 | 0,331      | 0,435      | 0,104      |
|              | 23,706 | 26,752 | 19,479 | -3,046     | 4,227      | 7,273      |
|              | 21,645 | 25,751 | 25,466 | -4,106     | -3,821     | 0,285      |
|              | 22,055 | 27,507 | 29,565 | -5,452     | -7,510     | -2,058     |
|              | 19,685 | 21,209 |        | -1,524     |            |            |
|              |        | 13,006 | 13,298 |            |            | -0,292     |
| M            | 22,136 | 21,540 | 22,142 | M -0,014   | -0,497     | -0,578     |
| S            | 6,221  | 7,285  | 7,069  | S 0,475    | 3,873      | 3,615      |

Tab.7      Prozentueller Anteil der Triglyceride am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

X      = Fallzahl 14

XX     = Fallzahl 13

## Wachsester

## Teer

|        | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
|--------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
|        | X      |        | X      | X          | XX         | X          |
| Vers.- | 22,487 | 24,721 | 23,711 | -2,234     | -1,224     | 1,010      |
| Pers.  | 18,029 | 18,221 | 20,471 | -0,192     | -2,442     | -2,250     |
|        | 26,403 | 26,329 | 28,526 | 0,074      | -2,123     | -2,197     |
|        | 18,358 | 23,714 | 21,041 | -5,356     | -2,683     | 2,673      |
|        | 24,577 | 24,030 | 24,023 | 0,547      | 0,554      | 0,007      |
|        | 23,191 | 22,336 | 22,467 | 0,855      | 0,724      | -0,131     |
|        | 22,134 | 21,408 | 18,855 | 0,726      | 3,279      | 2,553      |
|        | 18,535 | 19,639 | 21,648 | -1,104     | -3,113     | -2,009     |
|        | 22,079 | 21,453 | 23,445 | 0,626      | -1,366     | -1,992     |
|        | 19,217 | 21,597 | 21,549 | -2,380     | -2,332     | 0,048      |
|        | 17,802 | 21,429 | 22,583 | -3,627     | -4,781     | -1,154     |
|        | 19,865 | 19,262 | 19,985 | 0,603      | -0,120     | -0,723     |
|        | 23,804 | 20,677 | 24,694 | 3,127      | -0,890     | -4,017     |
|        | 22,373 | 21,721 |        | 0,652      |            |            |
|        |        | 25,821 | 23,115 |            |            | 2, 706     |
| M      | 21,347 | 22,157 | 22,580 | M -0,549   | -1,271     | -0,391     |
| S      | 2,719  | 2,358  | 2,379  | S 2,185    | 2,050      | 2,071      |

Tab.8

Prozentueller Anteil der Wachsester am gesamten Lipidge-  
misch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferen-  
zen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag  
und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte  
(M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

X = Fallzahl 14

XX = Fallzahl 13

| Squalen |        |        |        | Teer       |            |            |
|---------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
|         | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
|         | X      |        | X      | X          | XX         |            |
| Vers.-  | 12,249 | 12,223 | 12,273 | 0,026      | -0,024     | -0,050     |
| Pers.   | 10,074 | 11,261 | 15,021 | -1,187     | -4,947     | -3,760     |
|         | 13,832 | 13,664 | 15,091 | 0,168      | -1,259     | -1,427     |
|         | 12,420 | 14,697 | 13,529 | -2,277     | -1,109     | 1,168      |
|         | 12,767 | 12,959 | 11,418 | -0,192     | 1,349      | 1,541      |
|         | 12,940 | 14,473 | 14,381 | -1,533     | -1,441     | 0,092      |
|         | 15,210 | 14,241 | 11,661 | 0,969      | 3,549      | 2,580      |
|         | 11,061 | 12,719 | 14,323 | -1,658     | -3,262     | -1,604     |
|         | 12,916 | 13,612 | 13,803 | -0,696     | -0,887     | -0,191     |
|         | 11,049 | 13,385 | 13,412 | -2,336     | -2,363     | -0,027     |
|         | 10,715 | 12,068 | 12,514 | -1,353     | -1,799     | -0,446     |
|         | 14,464 | 16,091 | 16,023 | -1,445     | -1,559     | 0,068      |
|         | 15,834 | 13,050 | 16,866 | 2,784      | -1,032     | -3,816     |
|         | 14,975 | 15,239 |        | -0,264     |            |            |
|         |        | 12,578 | 13,061 |            |            | -0,483     |
| M       | 12,893 | 13,484 | 13,813 | M -0,642   | -1,137     | 0,454      |
| S       | 1,793  | 1,292  | 1,596  | S 1,376    | 2,056      | 1,782      |

Tab.9

Prozentueller Anteil des Squalen am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

X = Fallzahl 14

XX = Fallzahl 13

# Paraffin

# Teer

|  | 12.Tag<br>X | 19.Tag | 26.Tag<br>X | 12.-19.Tag<br>X | 12.-26.Tag<br>XX | 19.-26.Tag<br>X |
|--|-------------|--------|-------------|-----------------|------------------|-----------------|
|--|-------------|--------|-------------|-----------------|------------------|-----------------|

|       |       |       |       |        |        |        |
|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Vers. | 1,392 | 1,270 | 1,078 | 0,122  | 0,314  | 0,192  |
| Pers. | 2,917 | 3,743 | 4,737 | -0,826 | -1,820 | -0,994 |
|       | 1,683 | 0,760 | 1,015 | 0,923  | 0,668  | -0,255 |
|       | 2,482 | 2,218 | 1,177 | 0,264  | 1,285  | 1,041  |
|       | 2,876 | 1,173 | 1,011 | 1,703  | 1,865  | 0,162  |
|       | 1,397 | 1,842 | 1,472 | -0,445 | -0,075 | 0,370  |
|       | 2,242 | 2,335 | 1,950 | -0,093 | 0,292  | 0,385  |
|       | 2,697 | 3,322 | 3,565 | -0,625 | -0,868 | -0,243 |
|       | 4,274 | 4,325 | 1,385 | -0,051 | 2,889  | 2,940  |
|       | 4,220 | 5,400 | 5,396 | -1,180 | -1,176 | 0,004  |
|       | 3,608 | 1,711 | 2,589 | 1,897  | 1,019  | -0,878 |
|       | 2,145 | 1,250 | 1,772 | 0,895  | 0,373  | -0,522 |
|       | 2,138 | 1,776 | 0,397 | 0,362  | 1,741  | 1,379  |
|       | 2,681 | 2,884 |       | -0,203 |        |        |
|       |       | 1,453 | 0,980 |        |        | 0,473  |

|   |       |       |       |   |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|
| M | 2,625 | 2,364 | 2,037 | M | 0,197 | 0,501 | 0,290 |
| S | 0,917 | 1,322 | 1,509 | S | 0,901 | 1,307 | 1,007 |

Tab.10

Prozentueller Anteil des Paraffin am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

X = Fallzahl 14

XX = Fallzahl 13



## Tabellen der 2. Versuchsreihe

---

|        |  | Lipidmenge |        | Schwefel |           |           |            |
|--------|--|------------|--------|----------|-----------|-----------|------------|
|        |  | 7.Tag      | 14.Tag | 21.Tag   | 7.-14.Tag | 7.-21.Tag | 14.-21.Tag |
| Vers.- |  | 2,551      | 1,976  | 3,293    | 0,575     | -0,742    | -1,317     |
| Pers.  |  | 4,187      | 5,693  | 5,328    | -1,506    | -1,141    | 0,365      |
|        |  | 5,336      | 7,812  | 4,743    | -2,476    | 0,593     | 3,069      |
|        |  | 6,348      | 6,542  | 6,433    | -0,194    | -0,085    | 0,109      |
|        |  | 4,261      | 4,201  | 4,807    | 0,060     | -0,546    | -0,606     |
|        |  | 4,217      | 4,810  | 3,283    | -0,593    | 0,934     | 1,527      |
|        |  | 3,855      | 5,330  | 4,833    | -1,475    | -0,978    | 0,497      |
|        |  | 3,339      | 3,974  | 6,020    | -0,635    | -2,681    | -2,046     |
|        |  | 3,042      | 2,893  | 2,922    | 0,149     | 0,120     | -0,029     |
|        |  | 3,043      | 2,984  | 2,654    | 0,059     | 0,389     | 0,330      |
|        |  | 2,413      | 2,690  | 2,548    | -0,277    | -0,135    | 0,142      |
|        |  | 2,222      | 3,720  | 4,185    | -1,498    | -1,963    | -0,465     |
|        |  | 4,374      | 4,404  | 4,034    | -0,030    | 0,340     | 0,370      |
|        |  | 3,979      | 3,882  | 4,669    | 0,097     | -0,690    | -0,787     |
|        |  | 9,398      | 6,102  | 5,545    | 3,296     | 3,853     | 0,557      |
|        |  | 6,282      | 7,095  | 6,440    | -0,813    | -0,158    | 0,655      |
| M      |  | 4,302      | 4,631  | 4,483    | M -0,328  | -0,18     | 0,148      |
| S      |  | 1,835      | 1,678  | 1,286    | S 1,261   | 1,426     | 1,152      |

Tab. 1 Die Lipidmenge in  $\text{mg}/2,54 \text{ cm}^2$  am 7., 14. und 21. Tag, jeweils vor der Kopfwäsche, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 7. und 14. Tag, dem 7. und 21. Tag und dem 14. und 21. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

## Lipidmenge

## Schwefel

|        | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 7.-14.Tag | 7.-21.Tag | 14.-21.Tag |
|--------|-------|--------|--------|-----------|-----------|------------|
| Vers.- |       |        |        |           |           |            |
| Pers.  | 0,508 | 0,696  | 0,237  | -0,188    | 0,271     | 0,459      |
|        | 1,545 | 0,867  | 0,663  | 0,678     | 0,882     | 0,204      |
|        | 0,562 | 1,420  | 0,780  | -0,858    | -0,218    | 0,640      |
|        | 0,785 | 0,518  | 1,053  | 0,267     | -0,268    | -0,535     |
|        | 0,610 | 0,506  | 0,583  | 0,104     | 0,027     | -0,077     |
|        | 0,341 | 0,520  | 1,020  | -0,179    | -0,679    | -0,500     |
|        | 1,510 | 1,048  | 2,582  | 0,462     | -1,072    | -1,534     |
|        | 0,690 | 0,839  | 0,804  | -0,149    | -0,114    | 0,035      |
|        | 0,484 | 0,346  | 0,420  | 0,138     | 0,064     | -0,074     |
|        | 0,480 | 0,448  | 0,390  | 0,032     | 0,090     | 0,058      |
|        | 0,233 | 0,313  | 0,442  | -0,080    | -0,209    | -0,129     |
|        | 0,484 | 0,850  | 0,441  | -0,366    | 0,043     | 0,409      |
|        | 0,483 | 0,738  | 0,514  | -0,255    | -0,031    | 0,224      |
|        | 0,576 | 0,605  | 0,359  | -0,029    | 0,217     | 0,246      |
|        | 1,505 | 1,086  | 0,732  | 0,419     | 0,773     | 0,354      |
|        | 0,600 | 0,925  | 0,880  | -0,325    | -0,280    | 0,045      |
| M      | 0,712 | 0,732  | 0,743  | M -0,02   | -0,031    | -0,01      |
| S      | 0,420 | 0,299  | 0,546  | S 0,372   | 0,473     | 0,515      |

Tab. 2

Die Lipidmenge in  $\text{mg}/2,54 \text{ cm}^2$  am 7., 14. und 21. Tag, jeweils nach der Kopfwäsche, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 7. und 14. Tag, dem 7. und 21. Tag und dem 14. und 21. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| Lipidmenge |       |        |        | Schwefel  |           |          |
|------------|-------|--------|--------|-----------|-----------|----------|
|            | 9.Tag | 16.Tag | 23.Tag | 9.-16.Tag | 9.-23.Tag | 16.-23.T |
| Vers.-     | 1,675 | 2,494  | 2,158  | -0,819    | -0,483    | 0,336    |
| Pers.      | 2,677 | 2,582  | 3,050  | 0,095     | -0,373    | -0,468   |
|            | 3,186 | 4,028  | 2,942  | -0,842    | 0,244     | 1,086    |
|            | 2,861 | 2,091  | 3,017  | 0,77      | -0,156    | -0,926   |
|            | 1,958 | 1,616  | 2,179  | 0,342     | -0,221    | -0,563   |
|            | 2,500 | 3,065  | 2,536  | -0,565    | -0,036    | 0,529    |
|            | 4,129 | 3,634  | 3,941  | 0,495     | 0,188     | -0,307   |
|            | 3,471 | 3,398  | 3,202  | 0,073     | 0,269     | 0,196    |
|            | 2,579 | 1,319  | 1,787  | 1,26      | 0,792     | -0,468   |
|            | 2,432 | 2,676  | 2,211  | -2,44     | 0,221     | 0,465    |
|            | 1,485 | 1,163  | 1,565  | 0,322     | -0,08     | -0,402   |
|            | 2,670 | 2,625  | 1,893  | 0,045     | +0,777    | 0,732    |
|            | 1,690 | 2,063  | 2,832  | -0,373    | -1,142    | -0,769   |
|            | 3,600 | 2,329  | 2,180  | 1,271     | 1,42      | 0,149    |
|            | 4,477 | 6,005  | 4,760  | -1,528    | -0,283    | 1,245    |
|            | 5,955 | 4,883  | 6,197  | 1,072     | -0,242    | -1,314   |
| M          | 2,960 | 2,873  | 2,903  | M -0,051  | 0,056     | -0,030   |
| S          | 1,172 | 1,288  | 1,205  | S 1,017   | 0,595     | 0,735    |

Tab. 3

Die Lipidmenge in  $\text{mg}/2,54 \text{ cm}^2$  am 9., 16. und 23. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 9. und 16.Tag, dem 9. und 23. Tag und dem 16. und 23. Tag. Außerdem sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| Lipidmenge |        |         | Schwefel |            |            |            |
|------------|--------|---------|----------|------------|------------|------------|
|            | 12.Tag | 19.Tag. | 26.Tag   | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
| ers.-      | 2,473  | 3,694   | 3,147    | -1,221     | -0,674     | 0,547      |
| ers.       | 3,752  | 6,237   | 4,542    | -2,485     | -0,790     | 1,695      |
|            | 6,370  | 3,246   | 4,883    | 3,124      | 1,487      | -1,637     |
|            | 3,190  | 4,864   | 6,316    | -1,674     | -3,126     | -1,452     |
|            | 2,834  | 4,193   | 4,684    | -1,359     | -1,850     | -0,419     |
|            | 3,940  | 2,244   | 3,546    | +1,696     | 0,394      | -1,307     |
|            | 6,689  | 6,622   | 7,009    | 0,067      | -0,320     | -0,387     |
|            | 4,652  | 7,193   | 4,809    | -2,541     | -0,157     | 2,384      |
|            | 2,141  | 3,029   | 1,478    | -0,888     | 0,663      | 1,551      |
|            | 1,026  | 2,357   | 1,865    | -1,331     | -0,839     | 0,492      |
|            | 3,243  | 2,310   | 2,450    | 0,933      | 0,793      | -0,140     |
|            | 4,100  | 3,494   | 3,118    | 0,606      | 0,982      | 0,376      |
|            | 3,604  | 3,525   | 3,213    | 0,079      | 0,391      | 0,312      |
|            | 2,738  | 4,391   | 3,639    | -1,653     | -0,901     | 0,752      |
|            | 6,980  | 5,593   | 5,570    | 1,387      | 1,410      | 0,023      |
|            | 7,979  | 6,291   | 6,413    | 1,688      | 1,566      | -0,122     |
|            |        |         |          |            |            |            |
| M          | 4,107  | 4,330   | 4,168    | M -0,223   | -0,06      | 0,167      |
| S          | 1,947  | 1,628   | 1,638    | S 1,672    | 1,287      | 1,117      |

Tab. 4 Die Lipidmenge in mg/2,54 cm<sup>2</sup> am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| Cholesterin |        |        | Schwefel |            |            |            |
|-------------|--------|--------|----------|------------|------------|------------|
|             | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag   | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
| Vers.-      | 13,310 | 14,990 | 13,684   | -1,680     | -0,374     | +1,306     |
| Pers.       | 11,597 | 13,524 | 15,787   | -1,927     | -4,190     | -2,263     |
|             | 5,991  | 12,934 | 9,098    | -6,943     | -3,107     | +3,836     |
|             | 11,586 | 10,641 | 9,316    | +0,945     | +2,270     | +1,325     |
|             | 10,228 | 13,323 | 12,456   | -3,095     | -2,228     | +0,867     |
|             | 11,692 | 12,089 | 9,358    | -0,397     | +2,334     | +2,731     |
|             | 9,698  | 10,566 | 10,115   | -0,868     | -0,417     | +0,451     |
|             | 9,114  | 12,198 | 9,889    | -3,084     | -0,775     | +2,309     |
|             | 7,091  | 11,342 | 9,264    | -4,251     | -2,173     | +2,078     |
|             | 12,285 | 12,408 | 8,596    | -0,123     | +3,689     | +3,812     |
|             | 7,958  | 12,217 | 12,403   | -4,259     | -4,445     | -0,186     |
|             | 10,742 | 10,453 | 10,586   | +0,289     | +0,156     | -0,133     |
|             | 8,224  | 7,618  | 6,623    | +0,606     | +1,601     | +0,995     |
|             | 12,403 | 9,689  | 11,449   | +2,714     | +0,954     | -1,760     |
|             | 5,823  | 7,592  | 9,343    | -1,769     | -3,520     | -1,751     |
|             | 10,715 | 5,492  | 5,123    | +5,223     | +5,592     | +0,369     |
| M           | 9,903  | 11,067 | 10,193   | M -1,163   | -0,289     | 0,874      |
| S           | 2,324  | 2,494  | 2,589    | S 2,926    | 2,917      | 1,844      |

Tab. 5      Prozentueller Anteil des Cholesterins am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| FAA    |        |        | Schwefel |            |            |            |
|--------|--------|--------|----------|------------|------------|------------|
|        | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag   | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
| Vers.- | 35,166 | 26,142 | 25,476   | + 9,024    | + 9,690    | + 0,666    |
| Pers.  | 26,749 | 17,172 | 22,543   | + 9,557    | + 4,206    | - 5,371    |
|        | 30,508 | 8,710  | 9,697    | +21,798    | +20,811    | - 0,987    |
|        | 27,894 | 15,318 | 22,403   | +12,576    | + 5,491    | - 7,085    |
|        | 33,254 | 20,329 | 20,001   | +12,925    | +13,253    | + 0,328    |
|        | 28,508 | 18,315 | 22,788   | +10,193    | + 5,720    | - 4,473    |
|        | 34,104 | 32,609 | 29,024   | + 1,495    | + 5,080    | 3,585      |
|        | 32,406 | 26,490 | 21,955   | 5,916      | 10,451     | - 4,535    |
|        | 33,522 | 21,791 | 22,974   | 11,731     | 10,548     | - 1,183    |
|        | 34,607 | 28,358 | 32,862   | 6,249      | 1,745      | - 4,504    |
|        | 44,405 | 32,083 | 32,514   | 1 2,322    | 11,891     | - 0,431    |
|        | 34,352 | 21,343 | 32,428   | 13,009     | 1,924      | -11,085    |
|        | 42,152 | 38,890 | 44,947   | 3,262      | - 2,795    | - 6,057    |
|        | 26,187 | 10,865 | 12,015   | 15,322     | 14,172     | - 1,150    |
|        | 38,313 | 38,314 | 37,936   | - 0,001    | 0,377      | 0,378      |
|        | 39,884 | 44,792 | 44,673   | - 4,908    | - 4,789    | 0,119      |
| M      | 33,875 | 25,095 | 27,139   | M 8,779    | 6,735      | - 2,044    |
| S      | 5,330  | 10,312 | 10,092   | S 6,774    | 6,750      | 4,083      |

Tab.6

Prozentueller Anteil der freien Fettsäuren am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

|        | Triglyceride |        |        | Schwefel   |            |            |
|--------|--------------|--------|--------|------------|------------|------------|
|        | 12.Tag       | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
| Vers.- | 20,028       | 27,235 | 27,176 | - 7,207    | - 7,148    | 0,059      |
| Pers.  | 30,845       | 33,190 | 31,367 | - 2,345    | - 0,522    | 1,823      |
|        | 21,733       | 39,483 | 37,285 | -17,750    | -15,552    | 2,198      |
|        | 18,283       | 34,815 | 34,602 | -16,532    | -16,319    | 0,213      |
|        | 19,838       | 31,449 | 30,305 | -11,611    | -10,467    | 1,144      |
|        | 20,405       | 35,753 | 28,419 | -15,348    | - 8,014    | 7,334      |
|        | 15,450       | 18,857 | 21,942 | - 3,407    | - 6,492    | - 3,085    |
|        | 21,712       | 26,266 | 32,602 | - 4,554    | -10,890    | - 6,336    |
|        | 22,173       | 33,336 | 34,827 | -11,163    | -12,654    | - 1,491    |
|        | 15,822       | 24,892 | 22,285 | - 9,070    | - 6,463    | 2,607      |
|        | 11,632       | 23,076 | 22,212 | -11,444    | -10,580    | 0,864      |
|        | 16,961       | 27,011 | 18,198 | -10,050    | - 1,237    | 8,813      |
|        | 9,448        | 13,837 | 10,119 | - 4,839    | - 0,671    | 3,718      |
|        | 22,844       | 40,718 | 58,321 | -17,874    | -35,477    | -17,603    |
|        | 10,833       | 11,964 | 6,298  | - 1,131    | 4,435      | 5,666      |
|        | 13,878       | 9,520  | 9,865  | 4,348      | 4,013      | - 0,345    |
| M      | 18,242       | 26,962 | 26,613 | M - 8,368  | - 8,747    | 0,348      |
| S      | 5,418        | 9,562  | 12,708 | S 9,594    | 6,461      | 6,079      |

Tab. 7      Prozentueller Anteil der Triglyceride am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

|        | Wachsester |        |        | Schwefel   |            |            |
|--------|------------|--------|--------|------------|------------|------------|
|        | 12.Tag     | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
| Vers.- | 18,341     | 18,391 | 19,236 | 0,022      | -0,895     | -0,917     |
| Pers.  | 17,169     | 16,813 | 19,713 | 0,356      | -2,544     | -2,900     |
|        | 23,800     | 21,425 | 22,444 | 2,375      | 1,356      | -1,019     |
|        | 25,226     | 22,034 | 19,101 | 3,192      | 6,125      | 2,933      |
|        | 22,849     | 22,786 | 23,596 | 0,063      | -0,747     | -0,810     |
|        | 21,764     | 20,632 | 20,956 | 1,132      | 0,808      | -0,324     |
|        | 25,225     | 23,458 | 23,292 | 1,767      | 1,933      | 0,166      |
|        | 21,100     | 19,278 | 20,485 | 1,822      | 0,615      | -1,207     |
|        | 20,406     | 18,395 | 18,899 | 2,011      | 1,507      | -0,504     |
|        | 20,180     | 21,005 | 20,821 | -0,825     | -0,641     | -0,816     |
|        | 21,065     | 20,369 | 20,556 | 0,696      | 0,509      | -0,187     |
|        | 21,416     | 22,459 | 20,618 | -1,043     | 0,798      | 1,841      |
|        | 24,682     | 22,156 | 23,716 | 2,526      | 0,966      | -1,560     |
|        | 22,634     | 21,799 | 22,234 | 0,835      | 0,400      | -0,435     |
|        | 27,405     | 27,744 | 28,812 | 0,339      | -1,407     | -1,068     |
|        | 21,891     | 22,055 | 22,463 | -0,164     | -0,572     | -0,408     |
| M      | 22,197     | 21,295 | 21.683 | M 0,944    | 0,513      | -0,450     |
| S      | 2,654      | 2,514  | 2,478  | S 1,237    | 1,910      | 1,321      |

Tab.8

Prozentueller Anteil der Wachsester am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, de, 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| Squalen |        |        | Schwefel |            |            |            |
|---------|--------|--------|----------|------------|------------|------------|
|         | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag   | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
| Vers.   | 11,270 | 10,027 | 11,306   | 1,243      | 0,036      | -1,279     |
| Pers.   | 12,155 | 10,687 | 15,705   | 1,468      | -3,550     | -5,018     |
|         | 16,284 | 14,784 | 17,047   | 1,500      | -0,763     | -2,263     |
|         | 15,697 | 15,581 | 13,378   | 0,116      | 2,319      | 2,203      |
|         | 12,461 | 9,094  | 10,805   | 3,367      | 1,656      | -1,711     |
|         | 17,163 | 11,354 | 15,251   | 5,809      | 1,912      | -3,897     |
|         | 14,674 | 13,614 | 14,906   | 1,060      | -0,232     | -1,295     |
|         | 13,130 | 14,700 | 13,906   | -1,570     | -0,776     | 0,794      |
|         | 13,052 | 13,976 | 12,834   | -0,924     | 0,218      | 1,142      |
|         | 13,388 | 12,755 | 14,699   | 0,633      | -1,311     | -1,944     |
|         | 11,673 | 10,998 | 11,586   | 0,675      | 0,087      | -0,588     |
|         | 15,795 | 17,951 | 16,120   | -2,156     | -0,325     | 1,831      |
|         | 14,418 | 16,179 | 13,849   | -1,761     | 0,569      | 2,330      |
|         | 14,201 | 14,564 | 13,268   | -0,363     | 0,933      | 1,296      |
|         | 15,121 | 12,430 | 15,349   | 2,691      | -0,228     | -2,919     |
|         | 13,122 | 17,496 | 17,247   | -4,374     | -4,125     | 0,249      |
| M       | 13,975 | 13,511 | 14,203   | M 0,463    | -0,223     | -0,691     |
| S       | 1,726  | 2,629  | 1,947    | S 2,411    | 1,731      | 2,221      |

Tab. 9 Prozentueller Anteil des Squalen am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.

| Paraffin |        |        |        | Schwefel   |            |            |
|----------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
|          | 12.Tag | 19.Tag | 26.Tag | 12.-19.Tag | 12.-26.Tag | 19.-26.Tag |
| Vers.-   | 1,881  | 3,283  | 3,119  | -1,402     | -1,238     | 0,164      |
| Pers.    | 1,481  | 0,976  | 2,515  | 0,505      | -1,034     | -1,539     |
|          | 1,678  | 2,659  | 4,425  | -0,981     | -2,747     | -1,766     |
|          | 1,309  | 1,605  | 0,834  | -0,296     | 0,475      | 0,771      |
|          | 1,367  | 3,005  | 2,831  | -1,638     | -1,464     | 0,174      |
|          | 0,462  | 1,851  | 3,224  | -1,389     | -2,762     | -1,373     |
|          | 0,846  | 0,891  | 0,718  | -0,045     | 0,128      | 0,173      |
|          | 2,533  | 1,064  | 1,158  | 1,469      | 1,375      | -0,094     |
|          | 3,722  | 1,155  | 1,197  | 2,567      | 2,525      | -0,042     |
|          | 3,712  | 0,579  | 0,733  | 3,133      | 2,979      | -0,154     |
|          | 3,253  | 1,252  | 0,725  | 2,001      | 2,528      | 0,527      |
|          | 0,729  | 0,779  | 2,046  | -0,05      | -1,317     | -1,267     |
|          | 1,073  | 1,306  | 0,740  | -0,233     | 0,333      | 0,566      |
|          | 1,726  | 2,360  | 2,128  | -0,634     | -0,402     | 0,232      |
|          | 2,496  | 1,952  | 2,409  | 0,544      | 0,087      | -0,457     |
|          | 0,506  | 0,640  | 0,624  | -0,134     | -0,118     | 0,016      |
| M        | 1,811  | 1,584  | 1,839  | M 0,213    | -0,040     | -0,254     |
| S        | 1,053  | 0,853  | 1,167  | S 1,426    | 1,745      | 0,797      |

Tab.10    Prozentueller Anteil des Paraffin am gesamten Lipidgemisch am 12., 19. und 26. Tag, sowie die Meßdifferenzen zwischen dem 12. und 19. Tag, dem 12. und 26. Tag und dem 19. und 26. Tag. Weiterhin sind die Mittelwerte (M) und Standardabweichungen (S) dieser Werte angegeben.



An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. H. C. Friederich für die Überlassung des Themas der Arbeit und des Arbeitsplatzes in der Dermatologischen Klinik bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. Gloor, der keine Mühe und Zeitaufwand scheute, mir bei der Durchführung der Versuche und der Abfassung der Arbeit behilflich zu sein.

Mein weiterer Dank gilt Frä. Kümpel und Frau Baumann.



## Lebenslauf

Am 29. April 1948 wurde ich als erstes Kind des technischen Kaufmanns Gerhard Mattern und dessen Ehefrau Carla Mattern, geb. Holst, in Kiel geboren.

In München besuchte ich die Volksschule, anschließend das Oskar von Miller Gymnasium. Ich schloß meine Schulzeit am 23.7.1968 mit dem Abitur ab.

Zum Wintersemester 1968/69 begann ich an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn mit dem Studium der Allgemeinen Naturwissenschaften. Im Frühjahr 1969 wurde ich für das Fach Zahnheilkunde umgeschrieben. Die zahnärztliche Prüfung legte ich im Wintersemester 1974 ab. Danach erstellte ich die Dissertationsarbeit in der Dermatologischen Universitätsklinik Marburg.



Meine akademischen Lehrer an der Philipps-Universität Marburg  
waren die Herren Professoren und Dozenten:

Amon - Aurich - Braasch - Bode - Castenholz - Dimroth -  
Goebel - Golenhofen - Haberich - Hennis - Hensel - Hering -  
Heuser - Janke - Karlson - Keil - Koecke - Niemeyer - Nöth -  
Petry - Pfütz - Riecken - Rohen - Rosemann - Rupec -  
Schienbein - Schiff - Schmid - Schmidt - Schmitz-Moormann -  
Schnell - Seidel - Spröggel - Walcher.









